

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Raymond WEISS

Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Première thèse

**Contribution à l'étude d'une variété non stœchiométrique
de bioxyde de plomb, des plombates et des stannates alcalino-terreux**

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juin 1959 devant la Commission d'Examen

MM. R. FAIVRE, *Président*
J. BOLFA, *Examineur*
J. AUBRY, *Examineur*
R. KERN, *Examineur*

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Raymond WEISS

Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Première thèse

Contribution à l'étude d'une variété non stœchiométrique
de bioxyde de plomb, des plombates et des stannates alcalino-terreux

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juin 1959 devant la Commission d'Examen

MM. R. FAIVRE, *Président*
J. BOLFA, *Examineur*
J. AUBRY, *Examineur*
R. KERN, *Examineur*



UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION

Assesseur : M. ÉCHEVIN

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, de MALLEMANN, LONGCHAMON, OLMER, DODE, GAUTHIER.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART

Professeurs :

Chimie organique.	MM. CORNUBERT
Physique	CHEVALLIER
Chimie biologique.	URION
Analyse supérieure	DELSARTE
Zoologie.	REMY
Géologie.	ROUBAULT
Chimie industrielle	GUERIN
Biologie animale	VEILLET
Botanique.	ÉCHEVIN
Chimie organique industrielle	WAHL
Chimie théorique.	BARRIOL
Physique	BIZETTE
Électronique.	GUILLIEN
Chimie physique électrochimique	GIBERT
Calcul différentiel et intégral	HERVÉ
Mécanique rationnelle.	LEGRAS
Chimie biologique	DAVID
Minéralogie	BOLFA
Chimie	NICLAUSE
Physique appliquée.	FAIVRE
Chimie minérale	AUBRY
Mécanique physique	COMOLET
Génie chimique.	DUVAL
Radiogéologie	COPPENS

Maîtres de conférences :

Botanique.	MM. WERNER
Radiotechnique	FRUHLING
Physiologie	GAYET
Phytopathologie	MANGENOT
M. M. P.	LIONS
Agronomie	GARNIER
Mathématiques générales	BRUHAT
Géochimie	SADRAN
Chimie biologique	CHAPON
Physique	HADNI
Physique	Mme ROIZEN
Géologie de la Lorraine	MM. HILLY
Chimie	MALAPRADE
Chimie minérale	REGNIER
Génie chimique	LE GOFF
Minéralogie	KERN
Minéralogie appliquée.	WEPPE
Physique de l'état métallique.	LERMUSIAUX
Géologie.	BERNARD
Mathématiques (propédeutique)	ARAGNOL
Mécanique appliquée	BONVALET
Chimie	BASTICK
Physique théorique et nucléaire	RENARD

Secrétaire : M. LAPOINTE

A mes Parents

A ma Femme

Témoignage de profonde affection

A mon Maître

M. le Professeur R. FAIVRE

Hommage respectueux

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
D'UNE VARIÉTÉ NON STÉCHIOMÉTRIQUE
DE BIOXYDE DE PLOMB, DES PLOMBATES
ET DES STANNATES ALCALINO-TERREUX

par

Raymond WEISS

Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT-PROPOS

Dans la première partie de ce travail, nous avons complété le diagramme plomb-oxygène en étudiant l'oxyde de plomb non stœchiométrique, de composition $\text{PbO}_{1.87}$, qui avait été identifié pour la première fois par Th. KATZ et R. FAIVRE [20, 21]. Nous avons déterminé sa structure et étudié sa décomposition par pyrolyse. Nous avons montré que ce composé non stœchiométrique, dont la structure doit être rattachée à la composition idéale PbO_2 , est pratiquement identique à la variété orthorhombique de bioxyde de plomb appelée $\text{PbO}_2 \alpha$ par certains auteurs de travaux très récents [2, 5, 30]. Cet oxyde présente un intérêt pratique certain, puisqu'il a été isolé dans les plaques positives des accumulateurs au plomb.

Dans la seconde partie, nous avons mis au point la synthèse par voie sèche d'un certain nombre de plombates et de stannates alcalino-terreux. Nous avons établi la structure de ces composés dont certains sont isomorphes ou pseudo-isomorphes du titanate de baryum. L'addition de ces substances au titanate de baryum et aux autres composés ferro-électriques du même type modifie considérablement leurs propriétés de ferro-électricité. De nombreuses applications découlent de cette propriété.

L'étude de la non stœchiométrie et de la stabilité du bioxyde de plomb d'une part, celle de la structure et de la stabilité des plombates alcalino-terreux de l'autre, apportent une contribution intéressante à la solution des problèmes plus généraux de la stabilité de l'ion Pb^{4+} et de l'individualité des ions complexes qu'il forme dans les composés ioniques du plomb.

Ces recherches ont été effectuées, sous la direction de M. le Professeur FAIVRE R., au Laboratoire de Physique de l'État Métallique de la Faculté des Sciences et de l'École nationale supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Que notre Maître veuille bien accepter le témoignage de notre sincère gratitude pour sa bienveillante sollicitude et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de notre travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à MM. les Professeurs J. BOLFA, J. AUBRY et R. KERN, qui ont accepté de faire partie de notre jury de thèse, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et pour l'accueil bienveillant qu'ils nous ont toujours réservé.

Nous remercions nos camarades de laboratoire pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble.

Nos remerciements vont également aux techniciens du laboratoire de Physique de l'État Métallique et plus particulièrement à M. HENRIOT pour le dévouement constant qu'il nous a témoigné.

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UNE VARIÉTÉ NON STÆCHIOMÉTRIQUE DE BIOXYDE DE PLOMB

INTRODUCTION

On peut résumer l'ensemble des travaux sur les oxydes de plomb en décrivant le diagramme Plomb-Oxygène (fig. 1).

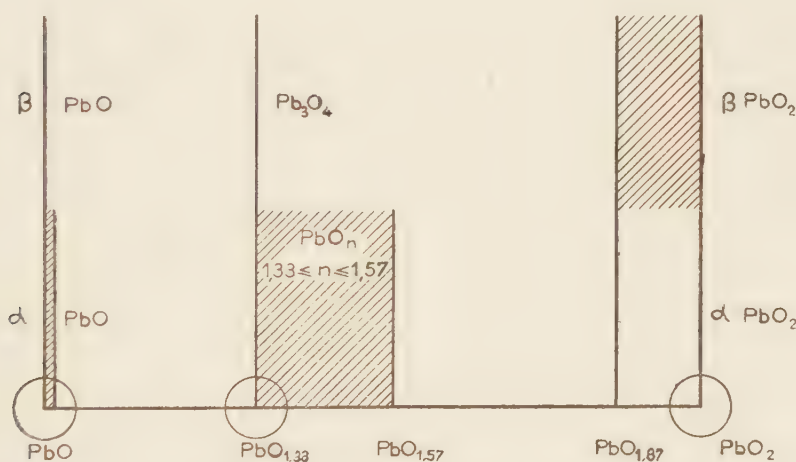


FIG. 1. — Diagramme Plomb-Oxygène. (Les zones hachurées indiquent des domaines de solutions solides, les cercles soit des composés définis soit les compositions idéales de composés non stœchiométriques.)

1) Le protoxyde de plomb PbO se présente sous deux variétés polymorphes : la variété jaune orthorhombique ou $PbO\beta$ stable à température élevée et une variété rouge, quadratique $PbO\alpha$ stable à basse température.

2) A l'autre extrémité du diagramme se situent :

— un oxyde de composition $\text{PbO}_{1,87}$ qui a été identifié pour la première fois par Th. KATZ et R. FAIVRE [20] [21] sans que sa nature véritable ait été déterminée;

— une variété orthorhombique $\text{PbO}_2\alpha$ qui a été trouvée récemment par plusieurs auteurs [2, 5, 30] dans des conditions tout à fait différentes. Le cliché de DEBYE-SCHERRER de cet oxyde semble voisin de celui de la phase de composition $\text{PbO}_{1,87}$;

— la variété quadratique bien connue sous le nom d'oxyde puce et appelée $\text{PbO}_2\beta$ par analogie avec $\text{MnO}_2\beta$ [3, 6, 36, 37].

Entre le protoxyde et le bioxyde, existe le minium, Pb_3O_4 qui est un composé rigoureusement stœchiométrique. A côté du minium s'étend le domaine d'homogénéité des oxydes orthorhombiques pseudo-cubiques PbO_n ($1,33 \leq n \leq 1,57$) [16, 20, 21, 34].

L'étude de l'oxyde de composition $\text{PbO}_{1,87}$, qui joue, par rapport aux solutions solides pseudo-cubiques, le rôle d'anhydride d'acide [20], constitue la première partie de notre travail. Notre but était de mettre au point la préparation et d'étudier la structure de ce composé afin de vérifier s'il doit être considéré comme une variété non stœchiométrique des bioxydes $\text{PbO}_2\alpha$ ou β ou comme un composé défini de formule Pb_8O_{15} .

Nous avons montré [39] que le composé de composition $\text{PbO}_{1,87}$ dérive du bioxyde orthorhombique $\text{PbO}_2\alpha$. Nous l'appellerons donc désormais, variété non stœchiométrique de bioxyde de plomb $\text{PbO}_2\alpha$.

L'étude de cette variété, non stœchiométrique, comprend trois chapitres :

CHAPITRE I

Préparation et structure

- 1) Préparation et contrôle chimique
- 2) Étude de la structure cristalline
- 3) Étude du mécanisme des variations de composition.

CHAPITRE II

Étude des produits de décomposition thermique

- 1) Étude radiocristallographique
- 2) Étude thermogravimétrique

CHAPITRE III

Tentatives de préparation d'oxydes plus riches en oxygène que $\text{PbO}_{1,92}$.

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET STRUCTURE

1) PRÉPARATION ET CONTRÔLE CHIMIQUE

a) *Matières premières*

Pour préparer la variété non stœchiométrique de bioxyde $\text{PbO}_2\alpha$ nous utilisons comme matières premières les oxydes pseudo-cubiques déjà étudiés par un certain nombre d'auteurs [16, 20, 21, 34]. Nous avons préparé ces oxydes pseudo-cubiques de composition PbO_n , $1,33 \leq n \leq 1,57$, par les méthodes de SIRAMY, KATZ et FAIVRE [20, 21, 34].

On chauffe, soit de l'oxalate de plomb, soit du carbonate de plomb à 300°C dans un courant d'oxygène chargé de vapeur d'eau. Le mélange oxygène-vapeur d'eau est obtenu en faisant barboter de l'oxygène dans un saturateur maintenu à 80°C à l'aide d'un thermostat. Après cinq jours de traitement on obtient un produit noir possédant la composition limite supérieure $\text{PbO}_{1,57}$.

Des oxydes pseudo-cubiques de composition PbO_n , $1,33 \leq n \leq 1,42$, utilisables dans la préparation de la seconde variété non stœchiométrique de bioxyde de plomb, s'obtiennent également par décomposition rapide, suivie d'une trempe, de la variété quadratique de bioxyde de plomb.

b) *Attaque des solutions solides pseudo-cubiques PbO_n par les acides*

On obtient la variété non stœchiométrique de bioxyde de plomb $\text{PbO}_2\alpha$ en attaquant les oxydes orthorhombiques pseudo-cubiques $\text{PbO}_{1,33}$ — $\text{PbO}_{1,57}$ soit par un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique, soit par une solution diluée ($d = 1,2$) d'acide nitrique.

Dans la préparation par attaque acétique, nous avons observé la formation dans la solution, d'acétate de plomb tétravalent dont l'hydrolyse donne du bioxyde de plomb quadratique. Pour obtenir la variété non stœchiométrique $\text{PbO}_2\alpha$ pure nous ajoutons lors de l'attaque quelques centimètres cubes d'anhydride acétique qui bloquent l'hydrolyse de l'acétate tétravalent. Le résidu de l'attaque est lavé plusieurs fois à l'aide d'anhydride acétique pour éliminer

l'acétate de plomb tétravalent, puis à l'eau distillée pour éliminer complètement l'acétate bivalent. Il est ensuite séché soit dans un dessiccateur à bon vide (10^{-3} mm de mercure) contenant de l'anhydride phosphorique et du chlorure de calcium anhydre, soit dans l'étuve à 110° C.

c) Méthodes d'analyse chimique

L'étude des oxydes de plomb nécessite des déterminations très précises de la teneur en oxygène.

Nous avons employé soit la méthode de BUNSEN [4] décrite par LAFFITTE et HOLTERMANN [16] et également par KATZ et FAIVRE [20, 21], soit une méthode iodométrique en présence du sel disodique de l'acide éthylène - diamino - tétra-acétique (complexon III) [26].

Méthode de Bunsen

La méthode de Bunsen est basée sur l'oxydation d'une solution d'acide chlorhydrique. Cette oxydation libère du chlore, suivant l'équation :



Le chlore libéré déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium; l'iode est dosé par une solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de sodium.

Méthode iodométrique en présence de complexon III

L'oxyde PbO_n peut être directement réduit par une solution d'iodure de potassium, en milieu légèrement acide (acide acétique) et en présence du sel disodique de l'acide éthylène - diamino - tétra-acétique (complexon III) qui empêche la formation d'iodure de plomb insoluble.

Après attaque complète de l'oxyde PbO_n , on dose directement l'iode libéré par une solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de sodium. La précision est légèrement inférieure à celle que l'on observe avec la méthode de Bunsen.

Exemple : orthoplombate de plomb Pb_3O_4 (minium)

$$n = 1,324; 1,328; 1,320 \text{ au lieu de } 1,333.$$

Nous avons également recherché si la phase obtenue par attaque acide des oxydes pseudo-cubiques PbO_n ($1,33 \leq n \leq 1,57$) contient de l'eau. Pour déterminer la teneur en eau nous chauffons l'échantillon dans un courant d'azote pur et sec et absorbons l'eau formée par de la ponce phosphorique. L'interprétation des courbes d'analyse thermogravimétrique conduit aux mêmes valeurs que cette détermination directe.

d) Résultats

Nous avons obtenu la seconde variété de bioxyde de plomb cristallographiquement pure quelle que soit la composition de l'oxyde pseudo-cubique PbO_n $1,33 \leq n \leq 1,57$ dont nous sommes partis. La seule condition impérative est d'utiliser un oxyde PbO_n rigoureusement exempt de minium.

Attaque acétique N°	Teneur en oxygène (n)	Attaque nitrique N°	Teneur en oxygène (n)
1	1,870	1	1,919
2	1,864	2	1,909
3	1,850	3	1,903

TABLEAU I. — Teneur en oxygène n des produits isolés soit par attaque acétique soit par attaque nitrique des oxydes pseudo-cubiques.

Comme le montre le tableau I, les produits obtenus par attaque nitrique présentent une teneur en oxygène $n \approx 1,92$ plus forte que ceux que l'on prépare par attaque acétique $n \approx 1,87$. La teneur en eau est négligeable : $0,1 \text{ H}_2\text{O}$ par atome de plomb.

2) ÉTUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA VARIÉTÉ NON STœ- CHIO MÉTRIQUE DE $\text{PbO}_2\alpha$.

a) Description du montage de diffraction des rayons X

Pour obtenir des diagrammes à raies fines et sans fond continu nous avons utilisé un montage à focalisation (fig. 2) (Guinier) [14]. L'intérêt de ses propriétés de focalisation aux petits angles a été montré par FAIVRE et CHAUDRON [8, 9].

Ce montage comprend un monochromateur à lame de quartz courbé, construit selon la technique d'usure et de pliage de Johannsson (rayon de courbure des plans réflecteurs $1011 : 800 \text{ mm}$), et une chambre de focalisation construite sur le même principe que la chambre Seeman-Bohlin. Le diamètre de cette chambre est de 100 mm .

Dans ce montage l'intensité des raies dépend de la distance EM (échantillon — film) (fig. 2) qui varie avec θ . On a $EM = 2 R \cos (2\theta - 2\theta_0)$ (R étant le rayon de la chambre, $2\theta_0$ étant fixé par le réglage).

L'intensité des raies en valeur relative dépend donc du facteur :

$$n F_{hkl}^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha)}{\cos (2\theta - 2\theta_0) \sin 2\theta \sin \theta} D(\theta) A(\theta)$$

n représente le facteur de multiplicité des réflexions équivalentes hkl , F_{hkl} le facteur de structure, α l'angle de BRAGG du monochro-

mateur, $D(\theta)$ le facteur de température de DEBYE et $A(\theta)$ le facteur d'absorption.

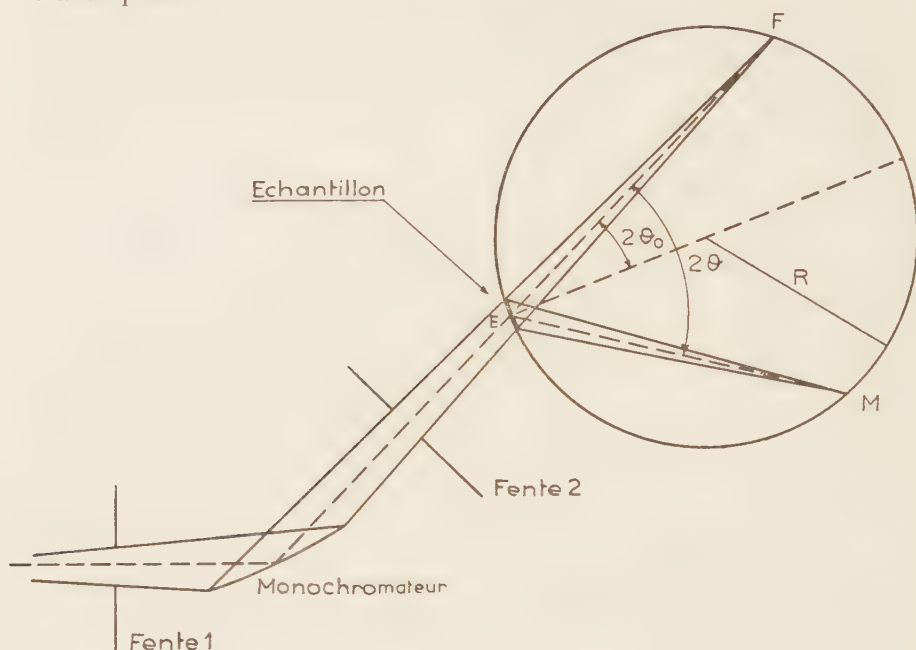


FIG. 2. — Schéma du montage de diffraction des rayons X : chambre de Seeman-Bohlin associée à un monochromateur à quartz courbe (Guinier).

$$2R = 100 \text{ mm} \quad 4\theta_0 R = 43 \text{ mm}$$

Le trajet des rayons X forme un S ce qui assure un stigmatisme approché par rapport à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

- b) *Structure cristalline de la seconde variété non stœchiométrique, de bioxyde de plomb préparée en attaquant les oxydes pseudo-cubiques PbO_n par les acides.*

Le tableau II précise l'interprétation du cliché de Debye-Scherrer de la seconde variété de bioxyde de plomb.

La recherche de la maille effectuée en formant les sommes et les différences des $\sin^2\theta$ nous a conduit à une maille monoclinique de paramètres :

$$\begin{array}{ll} a = 3,879 \text{ \AA} & b = 5,444 \text{ \AA} \\ c = 7,758 \text{ \AA} & \beta = 79^\circ 43' \end{array}$$

Cependant un changement d'axes de matrice

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

dont le déterminant est égal à $\bar{1}$ montre que la symétrie réelle de l'oxyde est orthorhombique.

Les paramètres de cette maille ont les valeurs suivantes :

$$a = 4,977 \text{ \AA} \pm 0,004$$

$$b = 5,948 \text{ \AA} \pm 0,006$$

$$c = 5,444 \text{ \AA} \pm 0,004$$

unités : Angströems absolus

n°	Nm	Nc	hkl	Ic	Im
1	0,0690	0,0689	110	117,1	111,5
2	0,1030	0,1028	111	660,8	656,0
3	0,1135	0,1135	020	73,5	65,6
4	0,1355	0,1355	002	140,8	131,2
5	0,1475	0,1474	021	148,4	121,3
6	0,1620	0,1621	200	111,1	91,8
7	0,1760	0,1760	102	—	F
8	0,1882	0,1888	121	—	F
9	0,2045	0,2044	112	63,9	65,6
10	0,2493	0,2490	022	52,6	55,7
11	0,2755	0,2755	220	46,0	65,6
12	0,2965	0,2958	130	94,4	157,4
13		0,2976	202	102,2	
14	0,3095	0,3093	221	113,1	137,7
15	0,3290	0,3297	131	118,3	131,2
16	0,3740	0,3737	113	124,4	150,8
17	0,3930	0,3930	310	21,4	19,6
18	0,4110	0,4110	222	53,7	55,7
19	0,4185	0,4183	023	37,3	45,9
20	0,4260	0,4269	311	103,0	111,5
21	0,4325	0,4314	132	115,3	131,2
22	—	0,4540	040	1,1	0
23	0,4890	0,4879	041	53,3	55,7
24	0,5285	0,5284	312	17,9	21,2
25	0,5425	0,5420	004	24,4	39,3
26	0,5800	0,5800	223	91,4	55,8
27	—	0,5896	042	1,6	0
28	—	0,6009	133	6,0	TTF
29	0,6115	0,6109	114	14,7	9,8
30	—	0,6161	240	1,6	0
31	0,6200	0,6200	330	40,8	55,7
32	0,6463	0,6480	400	21,3	9,8

TABLEAU II. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer du bioxyde de plomb $\text{PbO}_2\alpha$ non stœchiométrique.

n° = numéros d'ordre des raies

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

Ic = Intensités calculées

Im = Intensités mesurées

Le volume de cette maille est $V = 161,2 \text{ (\AA)}^3$. La densité macroscopique $D_m = 9,40$ pour $\text{PbO}_{1,919}$, correspondant à un nombre de groupements PbO_2 par maille :

$$Z = \frac{D_m V N}{m} = 3,84 \approx 4$$

($N = 6,06 \times 10^{23}$ et $m = 239,2$ masse du groupement PbO_2)

Le composé idéal dont dérive la structure contiendrait donc quatre groupes PbO_2 par maille et posséderait la densité $D_x = 9,80$ si l'on suppose que les paramètres a , b , c sont pratiquement indépendants de la composition. Cette hypothèse, qui paraît un peu arbitraire, est cependant vérifiée expérimentalement entre les compositions $\text{PbO}_{1,85}$ et $\text{PbO}_{1,92}$ qui peuvent être obtenues par la méthode de préparation utilisée.

Groupe spatial

Le tableau II fait apparaître les extinctions systématiques suivantes : $(Ok\bar{l})$ telles que k soit impair, (hOl) telles que l soit impair et (hkO) telles que la somme $h + k$ soit impaire.

Ces extinctions systématiques sont compatibles avec le groupe spatial $\text{Pbcn} = D_{2h}^{14}$.

En dehors des extinctions spécifiques du groupe $\text{Pbcn} = D_{2h}^{14}$ on observe l'extinction particulière des réflexions (hkl) telles que la somme $h + k$ soit impaire. Cette condition d'extinction est particulière aux positions $4c$, de WYCKOFF [18] du groupe spatial Pbcn . Font exception à cette règle les raies $[102]$ et $[121]$ qui ont une intensité faible. Il faut admettre que les interférences $[102]$ et $[121]$ sont éteintes pour les ions plomb en position $4c$; seuls les oxygènes participent à la réflexion sélective dans ces deux directions.

Description de la structure

La maille idéale de symétrie totale égale à 8 contient quatre atomes de plomb et huit atomes d'oxygène. Les quatre atomes de plomb sont donc situés dans un plan de symétrie. L'extinction particulière des réflexions (hkl) telles que la somme $h + k$ soit impaire, leur assigne les positions $4c$ de Wyckoff soit :

$$\begin{array}{ll} \text{O}, y, \frac{1}{4}; & \text{O}, \bar{y}, \frac{3}{4} \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; & \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} \end{array}$$

L'unique paramètre à définir est donc y . Pour le déterminer nous négligeons la part de l'oxygène dans la diffraction. Cette part est très faible puisque le facteur d'intensité relatif à l'oxygène est environ 60 fois plus faible que celui du plomb.

Le facteur de structure relatif aux ions Pb^{4+} s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_n^N f_n \exp. 2 \pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \\ &= \sum_n^{N/2} f_n \cos 2 \pi (hx_n + ky_n + lz_n) \\ &= 2 f_{\text{Pb}^{4+}} \left[\cos 2 \pi \left(ky + \frac{1}{4} \right) + \cos 2 \pi \left(\frac{h+k}{2} + ky + \frac{1}{4} \right) \right] \end{aligned}$$

Si la somme $h + k$ est impaire :

$$F_{hkl} = 0 \text{ (Extinctions particulières)}$$

Si la somme $h + k$ est paire :

$$F_{hkl} = 2 f_{\text{Pb}^{4+}} \left[\cos 2 \pi \left(ky + \frac{1}{4} \right) + \cos 2 \pi \left(ky + \frac{1}{4} + p \right) \right]$$

p étant un nombre entier

$$F_{hkl} = 4 f_{\text{Pb}^{4+}} \cos 2 \pi \left(ky + \frac{1}{4} \right)$$

Si l est pair :

$$F_{hkl} = \pm 4 f_{\text{Pb}^{4+}} \sin 2 \pi ky$$

Si l est impair :

$$F_{hkl} = \pm 4 f_{\text{Pb}^{4+}} \cos 2 \pi ky$$

L'intensité d'une réflexion hkl est égale à

$$I_{hkl} = K. L. P. A. D. n. \left[4 f_{\text{Pb}^{4+}} \cos 2 \pi \left(ky + \frac{1}{4} \right) \right]^2$$

K étant une constante, L le facteur de Lorentz, P le facteur de polarisation, A le facteur d'absorption, D le facteur de température de Debye et n le facteur de multiplicité.

En supposant la variation en fonction de θ du facteur $A.D$ négligeable dans le domaine angulaire dans lequel nous travaillons ($0^\circ - 40^\circ$)

$$\frac{I_{hkl}}{I_{h'k'l'}} = \frac{n. L. P. \cos^2 2 \pi \left(ky + \frac{1}{4} \right) f_{\text{Pb}^{4+}}^2}{n'. L'. P' \cos^2 2 \pi \left(k'y + \frac{1}{4} \right) f_{\text{Pb}^{4+}}^2}$$

Si l pair, l' impair et $k = k'$

$$\frac{I_{hkl}}{I_{h'k'l'}} = \frac{n L P f_{\text{Pb}^{4+}}^2}{n' L' P' f_{\text{Pb}^{4+}}^2} \cdot \text{tg}^2 2 \pi ky$$

Les intensités mesurées des couples de raies 110/111; 012/111; 112/113; 022/021 022/023; etc., donnent la valeur moyenne :

$$2 \pi y = 1,128 \text{ rad. et } y \neq 0,18$$

Nous avons vérifié ce résultat en comparant les intensités I_m mesurées et normalisées avec les intensités calculées I_c pour la valeur $y = 0,18$ (tableau II). Les intensités I_m ont été normalisées par rapport à la somme des intensités calculées.

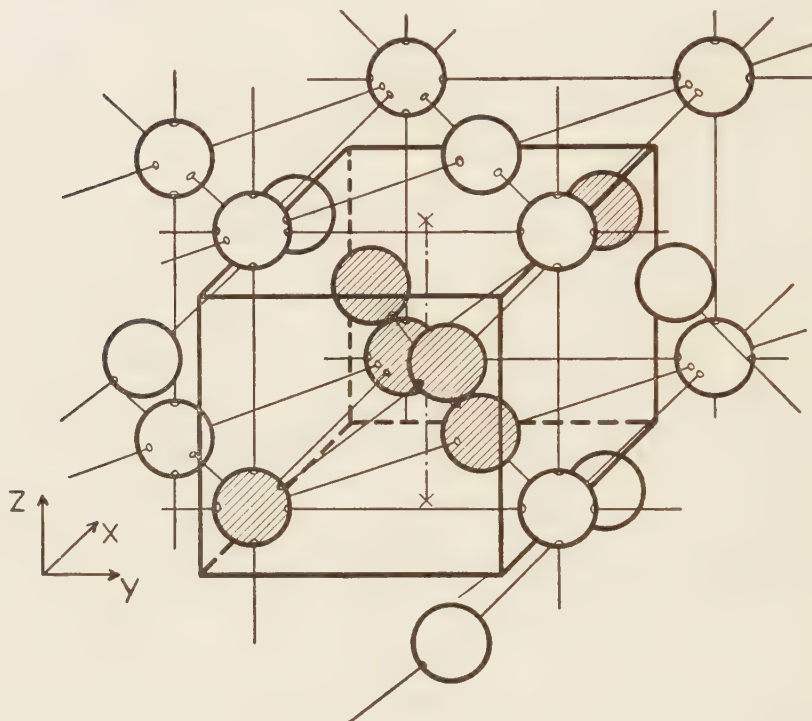


FIG. 3. — Distribution idéale des ions Pb^{4+} dans la maille orthorhombique du bioxyde de plomb $PbO_2 \alpha$.

Les paramètres de position des ions Pb^{4+} sont :

x	y	z	x	y	z
0	0,18b	0,25c	0	0,82b	0,75c
0,5a	0,68b	0,25c	0,5a	0,32b	0,75c

L'observation des raies (102) et (121) exclut la présence d'oxygène dans les positions particulières a, b, c de WYCKOFF qui entraîneraient les extinctions particulières des raies définies par hkl telles que la somme $h + k = 2p + 1$ ou telles que $h + k = 2p + 1$

et $l = 2p + 1$. Les oxygènes ne peuvent donc occuper que des positions générales définies par les trois paramètres indépendants (x, y, z).

$$\begin{aligned} & \pm (x, y, z); \pm \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z\right) \\ & \pm \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}\right); \pm \left(\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z\right) \end{aligned}$$

Le facteur résiduel s'écrit :

$$R = \frac{\Sigma (|F_m| - |F_o|)}{\Sigma |F_m|} = 0,095$$

L'écart quadratique moyen des positions des ions Pb^{4+} a été calculé d'après la méthode de LIPSON et COCHRAN [24]. L'écart quadratique moyen du facteur de structure mesuré F_m est égal à :

$$\sigma F_m = \sqrt{\frac{\Sigma (|F_m| - |F_o|)^2}{p - 1}}$$

p étant le nombre de réflexions hkl utilisées. En admettant que σF_m soit indépendant de F_m , ce qui est effectivement le cas quand on emploie la technique des films multiples, l'écart quadratique moyen des positions des ions $\sigma x(n)$ est égal, pour une maille centro-symétrique à :

$$\sigma x(n) = \left(\frac{4 \pi S_o^3}{3 V} \cdot \frac{\pi^5}{5 p^5}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{S_o}{Z_n} \cdot \sigma F_m$$

On pose : $S_o = \frac{2 \sin \theta \max.}{\lambda}$, V volume de la maille du réseau direct, p est défini par l'expression du facteur de structure atomique

$$f = f_A \exp. - \frac{\pi s^2}{p}$$

Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode sont :

$$\sigma F_m = 21,1; \quad \sigma x(n) = \pm 0,015 \text{ \AA}$$

Les positions des ions Pb^{4+} sont donc déterminées avec la même précision que les translations a, b, c , de la maille orthorhombique.

3) ÉTUDE DU MÉCANISME DES VARIATIONS DE COMPOSITION

Variations de la densité macroscopique avec la composition

Nous avons mesuré les densités macroscopiques à l'aide d'un micropicnomètre à rodage conique. L'oxyde finement broyé a été immergé dans du benzène pur. La température a été réglée à 25°C à l'aide d'un thermostat. La pureté et l'homogénéité des oxydes utilisés dans la détermination des densités macroscopiques ont été

vérifiées par analyse chimique (dosage de l'oxygène actif) et par diffraction des rayons X.

Les résultats sont groupés dans le tableau III.

PbO_n	D_m
$PbO_{1,850}$	9,04 ; 8,98
$PbO_{1,903}$	9,33 ; 9,29
$PbO_{1,919}$	9,38 ; 9,43

TABLEAU III. — Valeurs de la densité macroscopique D_m de $PbO_{2\alpha}$ non stœchiométrique pour différentes compositions.

La densité macroscopique varie linéairement en fonction de la composition dans le domaine de composition $1,85 \leq n \leq 1,92$ qui correspond aux oxydes effectivement préparés (fig. 4).

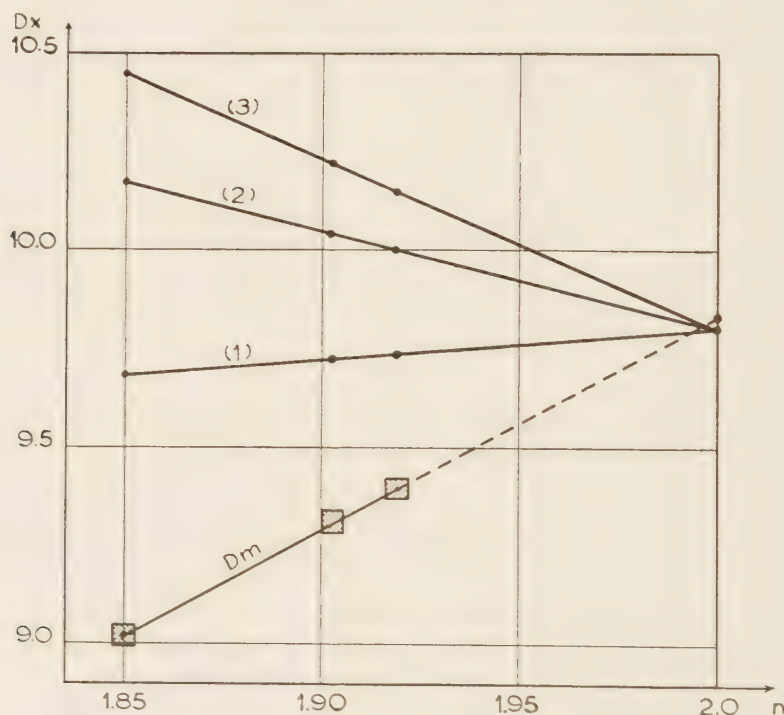


FIGURE 4. — Comparaison de la loi expérimentale de variations de la densité macroscopique D_m en fonction de la teneur en oxygène n avec celles qu'impliqueraient les trois hypothèses classiques : lacunes d'oxygène (courbe 1), substitution du plomb à de l'oxygène (courbe 2), insertion (ou addition) de plomb (courbe 3).

La figure 4 permet de comparer les variations de la densité macroscopique D_m en fonction de la teneur en oxygène n à celles de la densité submicroscopique D_x mesurée à l'aide des rayons X en admettant que le volume de la maille est pratiquement indépendant de la composition, dans les trois hypothèses classiques suivantes qui font dériver de diverses manières le réseau de la phase non stœchiométrique du réseau idéal du bioxyde orthorhombique ($D_x = 9,80$) :

- 1) lacunes d'oxygène (fig. 4, 1);
- 2) insertion de plomb (fig. 4, 3);
- 3) substitution de plomb à de l'oxygène (fig. 4, 2).

Aucune de ces hypothèses n'explique la pente positive élevée de la courbe des variations de la densité macroscopique. On ne peut expliquer cette pente élevée qu'en admettant l'existence dans le réseau de lacunes d'un élément lourd. Pour expliquer le départ global d'oxygène, il faut admettre que chacune de ces lacunes de plomb est accompagnée de plus de deux lacunes d'oxygène. La condition de neutralité électrostatique exige la présence de charges négatives supplémentaires. Ces charges peuvent se trouver sous la forme d'électrons semilibres ou se fixer sur des ions Pb^{4+} suivant le processus $Pb^{4+} + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}$.

Ces deux mécanismes peuvent d'ailleurs coexister. La pente de la droite qui représente les variations de D_m en fonction de la teneur globale en oxygène n s'expliquerait en admettant qu'une lacune de plomb accompagne quatre lacunes d'oxygène.

Nous ne connaissons pas d'exemple de réseau présentant des lacunes simultanées et liées d'anions et de cathions. La densité macroscopique que l'on trouve après séjour de l'oxyde pendant trois heures dans le benzène est identique à celle que l'on trouve après un séjour de quarante-huit heures. On ne peut cependant exclure entièrement l'hypothèse qu'une phase amorphe, indécélable par rayons X, perturbe la mesure de densité.

Nous avons cherché le plomb bivalent en dosant d'abord le plomb total par le chromate puis le plomb tétravalent par la méthode iodométrique. Ces dosages ne permettent pas d'affirmer la présence de plomb bivalent en quantités importantes. L'hypothèse que la conductibilité quasi-métallique de cet oxyde est due à la présence d'électrons semi-libres dans son réseau paraît la plus vraisemblable [27, 29].

CHAPITRE II

ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE

1) ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude systématique des produits de décomposition du bioxyde orthorhombique non stœchiométrique a été effectuée en chauffant en atmosphère d'azote, à des températures comprises entre 300°

n°	Nm	Nc	h'k'l' réseau limite	hkl réseau vrai	HKL
1	0,1010	0,1004	111	111	201
		0,1015		$\bar{1}11$	021
2	0,1325	0,1324	200	002	002
3	0,1360	0,1356		200	220
4	0,2690	0,2692	220	220	400
5	0,2740	0,2736		$\bar{2}20$	040
6	0,3658	0,3650	311	113	203
		0,3664		$\bar{1}13$	023
7	0,3695	0,3707		131	421
8	0,3735	0,3740		$\bar{1}31$	241
9	0,4025	0,4016	222	222	402
10	0,4070	0,4060		$\bar{2}22$	042
11	0,5295	0,5296	400	004	004
12	0,5425	0,5424		400	440

TABLEAU IV. — Interprétation du diagramme de la phase $\text{PbO}_{1,55}$ — $\text{PbO}_{1,43}$

colonne I (n°) numéros d'ordre des raies

— II (Nm) Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

— III (Nc) Valeurs calculées de N

— IV (h'k'l') Indices des réflexions dans le réseau limite cubique

— V (hkl) Indices des réflexions dans le réseau orthorhombique pseudo-cubique (axes obliques).

— VI (HKL) Indices des réflexions dans le réseau orthorhombique (axes rectangulaires).

et 600°, de petites quantités de l'ordre de 0,5 g de bioxyde. La teneur en oxygène des produits ainsi obtenus s'étale entre celle du bioxyde initial et celle du protoxyde de plomb.

La décomposition thermique du bioxyde orthorhombique conduit intermédiairement à des solutions solides PbO_n , $1,34 \leq n \leq 1,55$, possédant un domaine d'homogénéité qui s'étend entre les compositions $\text{PbO}_{1,55}$ et $\text{PbO}_{1,34}$. Les produits dont la teneur en oxygène reste comprise entre $n = 1,55$ et $n = 1,43$ possèdent le diagramme de Debye-Scherrer dont les raies sont relevées au tableau IV, tandis que les produits dont la teneur en oxygène est comprise entre $n = 1,43$ et $n = 1,34$ possèdent le diagramme figurant au tableau V.

Pour interpréter ces diagrammes nous avons utilisé la théorie des clichés de Debye-Scherrer des substances pseudo-symétriques [10, 11]. La figure 5 représente la structure fine des premières raies des clichés de Debye-Scherrer de la phase $\text{PbO}_{1,55} - \text{PbO}_{1,43}$ (a)

n°	Nm	Nc	h'k'l' réseau limite	hkl réseau vrai	HKL
1	0,0985	0,0986	111	111	201
2	0,1010	0,1011		$\bar{1}11$	021
3	0,1320	0,1320	200	002	002
4	0,1335	0,1336		200	220
5	0,2620	0,2620	220	220	400
6	0,2650	0,2657		202	222
7	0,2720	0,2721	311	$\bar{2}20$	040
8	0,3645	0,3631		131	421
		0,3640		$\bar{1}13$	023
9	0,3710	0,3707	222	$\bar{1}31$	241
10	0,3940	0,3940		222	402
11	0,4035	0,4041	400	$\bar{2}22$	042
12	0,5280	0,5280		004	004
13	0,5350	0,5345		400	440

TABLEAU V. — Interprétation du diagramme de la phase $\text{PbO}_{1,43} - \text{PbO}_{1,34}$

- colonne I (n°) numéros d'ordre des raies
- II (Nm) Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$
- III (Nc) Valeurs calculées de N
- IV (h'k'l') Indices des réflexions dans le réseau limite cubique
- V (hkl) Indices des réflexions dans le réseau orthorhombique pseudo-cubique (axes obliques).
- VI (HKL) Indices des réflexions dans le réseau orthorhombique (axes rectangulaires).

et de la phase $\text{PbO}_{1,43} - \text{PbO}_{1,34}$ (b). Nous avons d'abord déterminé de façon précise le paramètre a , arête du pseudo-cube élémentaire et les paramètres ϵ et μ [10, 11] mesurant l'écart de leur maille par rapport à la maille cubique du réseau limite. Ces paramètres d'écart à la symétrie limite cubique définissent la maille orthorhombique pseudo-cubique (colonnes V, tableaux IV et V). Un changement d'axe de matrice :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

dont le déterminant est égal à 2 permet de trouver la maille orthorhombique (tableaux IV et V, colonnes VI).

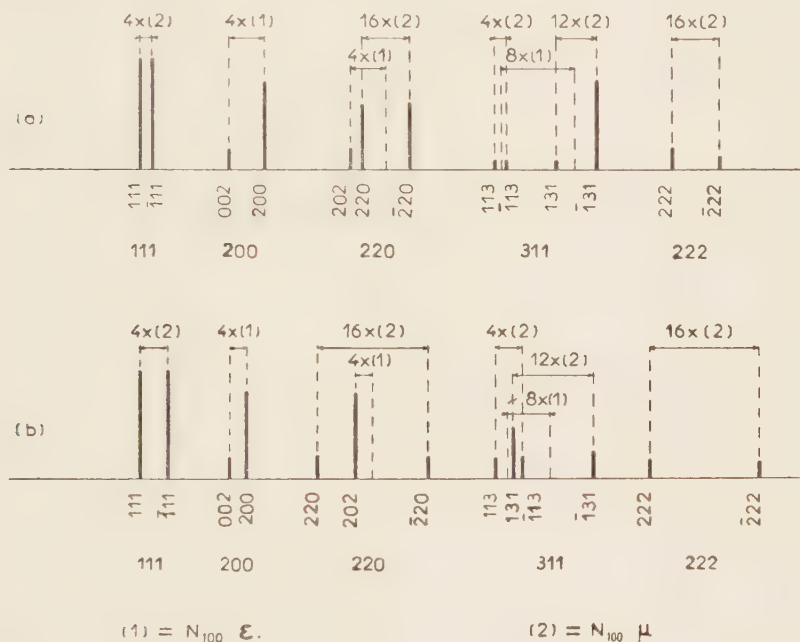


FIG. 5. — Structure fine des premières raies des clichés de Debye-Scherrer des oxydes orthorhombiques pseudo-cubiques provenant de la décomposition thermique du bioxyde orthorhombique.

a) phase orthorhombique pseudo-cubique : $\text{PbO}_{1,55} - \text{PbO}_{1,43}$

b) phase orthorhombique pseudo-cubique : $\text{PbO}_{1,43} - \text{PbO}_{1,34}$

Les écartements des composantes d'une raie sont des fonctions linéaires des paramètres d'écart ϵ et μ [10, 11].

Les paramètres de la maille orthorhombique (tableau IV, colonne VI : H,K,L) de la phase $\text{PbO}_{1,55} - \text{PbO}_{1,43}$ sont :

$$A = 7,724 \text{ \AA} \pm 0,007$$

$$B = 7,662 \text{ \AA} \pm 0,007$$

$$C = 5,502 \text{ \AA} \pm 0,005$$

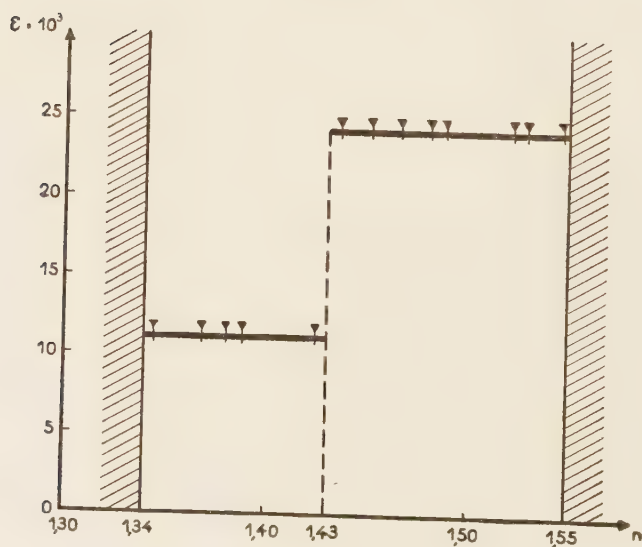
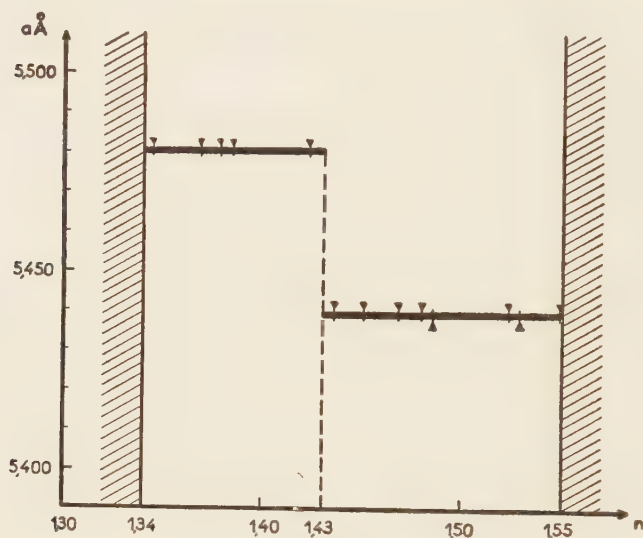
L'interprétation du diagramme de la phase $\text{PbO}_{1,43} - \text{PbO}_{1,34}$ (tableau V) conduit à une maille orthorhombique (tableau V, colonne VI : H,K,L)

$$A = 7,814 \text{ \AA} \pm 0,007$$

$$B = 7,668 \text{ \AA} \pm 0,007$$

$$C = 5,516 \text{ \AA} \pm 0,005$$

Pour déterminer les paramètres d'écart a , ε et μ nous avons pointé les raies sur la projection du cliché obtenue avec un appareil



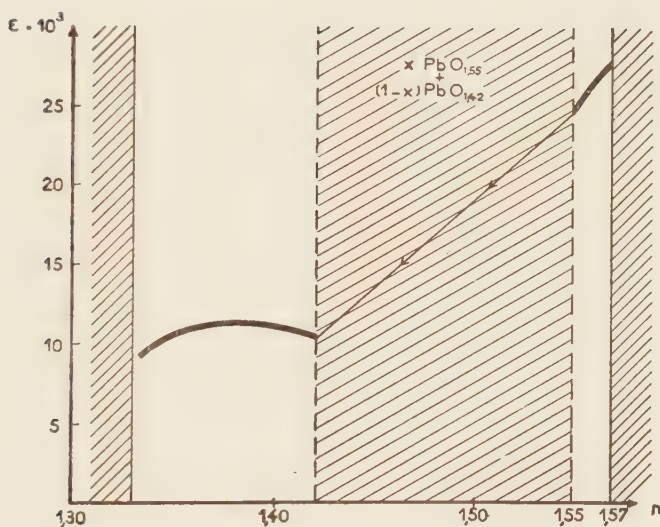
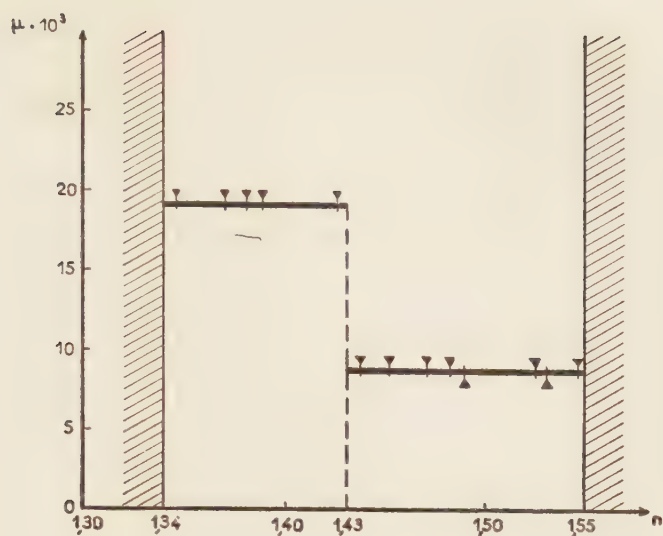


FIG. 6. — (a, b, c) variations de l'arête a du pseudo-cube et des paramètres ε et μ d'écart à la symétrie cubique en fonction de la teneur en oxygène n des oxydes provenant de la décomposition thermique de PbO_2 (α).

(d) variations du paramètre d'écart ε en fonction de la teneur en oxygène n des oxydes provenant de la pyrolyse de PbO_2 β .

agrandisseur dont l'optique est excellente. On pointe les deux bords de la raie et c'est au milieu de ces deux pointés que l'on rapporte la mesure. Cette méthode est rapide et également très précise. La position d'une raie est déterminée par interpolation entre deux raies de chlorure

de sodium qui nous sert d'étalon et dont le paramètre cristallin a été pris égal à $a = 5,6273 \text{ \AA}$ (Straumanis).

Les figures 6 (a, b, c) représentent les variations des paramètres a , ϵ et μ dans le domaine d'homogénéité des oxydes orthorhombiques pseudo-cubiques.

Le premier stade de la décomposition en atmosphère neutre donne un système à deux phases, le bioxyde orthorhombique limite $\text{PbO}_{1,85}$ et $\text{PbO}_{1,55}$ limite supérieure du domaine d'homogénéité des oxydes pseudo-cubiques dérivés du bioxyde orthorhombique. Les diagrammes de Debye-Scherrer de substances possédant la composition $\text{PbO}_{1,73}$ $\text{PbO}_{1,72}$ $\text{PbO}_{1,65}$ présentent toujours les raies affaiblies du bioxyde orthorhombique. Dans le domaine des oxydes pseudo-cubiques les paramètres pratiquement constants entre $\text{PbO}_{1,55}$ et $\text{PbO}_{1,43}$ d'une part, $\text{PbO}_{1,43}$ et $\text{PbO}_{1,34}$ de l'autre subissent une brutale discontinuité pour la composition $\text{PbO}_{1,43}$. Dès que la composition descend en dessous de $\text{PbO}_{1,34}$ on voit apparaître peu à peu les raies du protoxyde de plomb $\text{PbO}\alpha$ mais jamais celles de l'orthoplombate de plomb Pb_3O_4 .

Les variations des paramètres a , ϵ et μ des oxydes pseudo-cubiques provenant du bioxyde orthorhombique apparaissent tout à fait différentes de celles que subissent a , ϵ et μ dans le cas des oxydes formés lors de la décomposition thermique du bioxyde quadratique. Comme KATZ l'a montré et comme nous l'avons nous-même vérifié, le domaine des oxydes pseudo-cubiques provenant du bioxyde quadratique est divisé en trois parties (fig. 6d) : zone étroite d'homogénéité entre les compositions $\text{PbO}_{1,57}$ et $\text{PbO}_{1,55}$ et zone plus large entre $\text{PbO}_{1,42}$ et $\text{PbO}_{1,33}$. Ces deux domaines sont séparés par une zone de mélanges des deux phases limites $\text{PbO}_{1,55}$ et $\text{PbO}_{1,42}$.

Une autre différence entre les mécanismes de décomposition des deux formes de bioxyde réside dans le fait que, même en atmosphère d'azote, la phase limite $\text{PbO}_{1,33}$ provenant de la décomposition de $\text{PbO}_2\beta$ se transforme en minium Pb_3O_4 alors que les oxydes pseudo-cubiques provenant du bioxyde orthorhombique donnent directement le protoxyde de plomb $\text{PbO}\alpha$ même à des températures nettement inférieures à la température de dissociation rapide du minium (550°C).

2) ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

La figure 7 représente les courbes de pesée continue obtenues en température régulièrement croissante, à l'aide de la thermobalance de CHÉVENARD, au cours de la pyrolyse, en atmosphère d'azote, des deux variétés de bioxyde de plomb (courbe 1 : bioxyde orthorhombique), (courbe 2 : bioxyde quadratique).

La figure 8 représente les courbes de décomposition des deux formes de bioxyde obtenues à la température constante de 445°C .

Nous avons choisi la température de 445°C parce que le minium Pb_3O_4 est encore stable à cette température.

Ces courbes confirment le mécanisme de décomposition déjà décrit à l'aide des rayons X.

Après un léger départ d'eau on observe des discontinuités aux

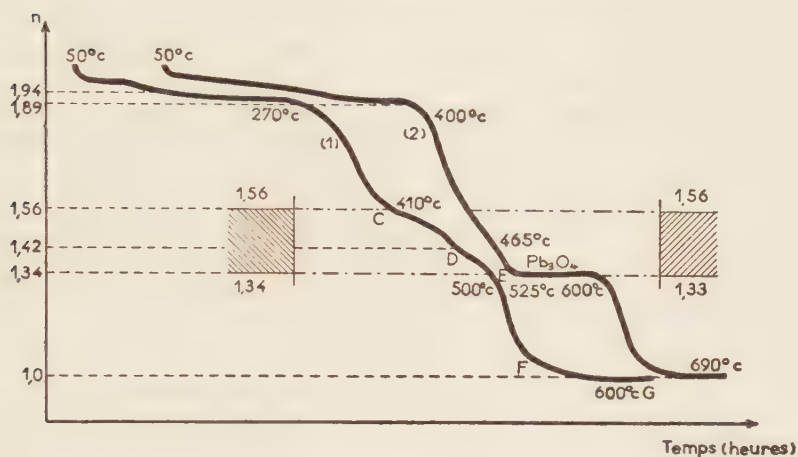


Fig. 7. — Décomposition thermique de $\text{PbO}_2\alpha$ (courbe 1) et de $\text{PbO}_2\beta$ (courbe 2) en température croissante.

points suivants : C correspondant à la limite supérieure $\text{PbO}_{1,55}$; D ($n = 1,43$) correspondant au passage de la première forme pseudo-cubique à la deuxième forme pseudo-cubique : E ($n = 1,34$) correspondant à l'apparition du protoxyde $\text{PbO}\alpha$.

Le palier du minium Pb_3O_4 que l'on trouve toujours sur la courbe

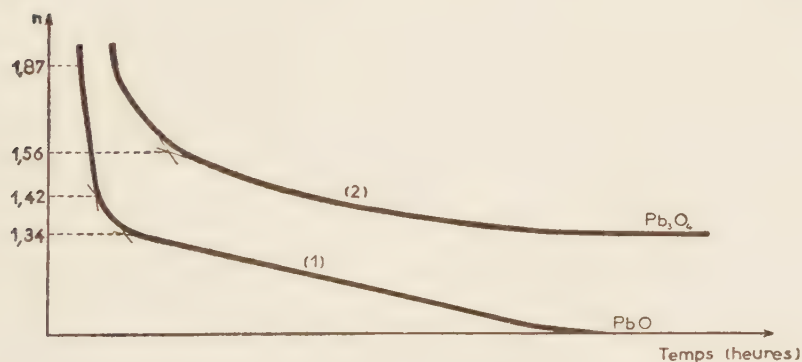


Fig. 8. — Décomposition thermique de $\text{PbO}_2\alpha$ (courbe 1) et de $\text{PbO}_2\beta$ (courbe 2) à température constante (445°C).

de thermopésée du bioxyde quadratique n'apparaît pas sur celle du bioxyde orthorhombique. De plus la comparaison des isothermes (fig. 8, courbes 1 et 2) obtenues en maintenant les produits en atmosphère d'azote, montre qu'à une même température, le bioxyde orthorhombique non stœchiométrique se décompose plus rapidement que le bioxyde quadratique. $\text{PbO}_2\alpha$ non stœchiométrique est donc nettement plus instable que $\text{PbO}_2\beta$.

La pyrolyse de la variété orthorhombique préparée par attaque des solutions solides PbO_n $1,33 \leq n \leq 1,57$ par les acides conduit intermédiairement à des oxydes pseudo-cubiques appartenant à la même famille cristallographique que ceux que l'on obtient soit par décomposition du bioxyde quadratique, soit par oxydation sous pression du protoxyde de plomb [16], soit par pyrolyse oxydante de l'oxalate de plomb [20, 21, 34]. Une étude fine de ces composés permet cependant de les distinguer tant par leur structure que par leur mécanisme de décomposition [20, 21, 34, 29, 40].

CHAPITRE III

TENTATIVES DE PRÉPARATION D'OXYDES

PLUS RICHES EN OXYGÈNE QUE LA PHASE $\text{PbO}_{1,85}$ — $\text{PbO}_{1,92}$

Nous avons effectué, à différents p_H , des électrolyses de solutions d'acétate de plomb $\frac{N}{2}$, entre électrodes planes de platine, avec des densités de courant de l'ordre de 10^{-4} A/cm². Les variations de p_H sont obtenues par addition de soude ou d'acide acétique. Nous avons obtenu ainsi, à l'anode, un dépôt de bioxyde de plomb dont nous avons déterminé la teneur en oxygène par la méthode iodométrique en présence de complexon III.

a) Solutions de p_H supérieur ou égal à 8

Avec des solutions $\frac{N}{2}$ d'acétate de plomb bivalent de p_H supérieur ou égal à 8, nous avons obtenu des produits présentant une composition voisine de $\text{PbO}_{1,94}$. Les paramètres cristallins de ces composés sont voisins de ceux que nous avons trouvés pour la phase $\text{PbO}_{1,85}$ — $\text{PbO}_{1,92}$:

$$\begin{aligned} a &= 4,960 \text{ \AA} \pm 0,004 \\ b &= 5,948 \text{ \AA} \pm 0,006 \\ c &= 5,450 \text{ \AA} \pm 0,004 \end{aligned}$$

L. SEIGNEURIN et J. BRENET [32, 33] ont obtenu, dans des conditions analogues, des produits présentant les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 4,954 \text{ \AA} \\ b &= 5,954 \text{ \AA} \\ c &= 5,477 \text{ \AA} \end{aligned}$$

b) Solutions de p_H inférieur à 8

A mesure que le p_H baisse on obtient des produits de plus en plus mal cristallisés. La composition de ces oxydes varie légèrement autour de $\text{PbO}_{1,93}$.

L'examen des diagrammes de DEBYE-SCHERRER de ces composés montre :

1) que les raies (hkl) telles que k soit différent de 0 s'affaiblissent et s'élargissent à mesure que le p_H de la solution d'acétate de plomb baisse;

2) que les raies (hkl) telles que k soit égal à 0 (h00, 00l, h0l) ne s'élargissent pratiquement pas, mais que leurs positions varient très légèrement en fonction du p_H (tableau VI).

p_H	$\overset{a}{\underset{(\text{\AA})}{}}$	$\overset{c}{\underset{(\text{\AA})}{}}$
6	4,948 $\pm 0,005$	5,484 $\pm 0,006$
5	4,948 $\pm 0,005$	5,515 $\pm 0,006$
4,5	4,948 $\pm 0,005$	5,526 $\pm 0,006$
4	4,918 $\pm 0,005$	5,526 $\pm 0,006$

TABLEAU VI. — Valeurs des paramètres cristallins des produits obtenus par électrolyse de solutions d'acétate de plomb $\frac{N}{2}$ de p_H inférieur à 8.

(Les paramètres a et c ont été calculés à partir des réflexions (200) et (002).

L'élargissement des raies (hkl) telles que k soit différent de 0, montre que ces produits dérivent du bioxyde orthorhombique $PbO_2\alpha$ par altération de la périodicité suivant l'axe Oy (figure 3).

Cette altération de la périodicité se développe à mesure que le p_H de l'électrolyte baisse. Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER des oxydes obtenus à p_H 4 ne présentent pratiquement que les raies (hkl) telles que k soit égal à 0 soit (h0l).

Pour des p_H légèrement inférieurs à 4 nous avons obtenu des mélanges de bioxyde quadratique $PbO_2\beta$ et de la phase qui dérive de $PbO_2\alpha$ par altération de la périodicité suivant l'axe Oy.

DEUXIÈME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PLOMBATES ET STANNATES ALCALINO-TERREUX

INTRODUCTION

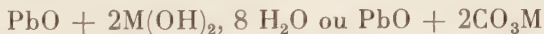
Plusieurs auteurs ont affirmé l'existence de métaploombates alcalino-terreux. GRÜTZNER et HÖHNEL [13] pensent avoir préparé le composé CaPbO_3 ; A. CHWALA et COLLE [7] d'une part O. SEIDEL [31] de l'autre, auraient mis en évidence les composés, SrPbO_3 et BaPbO_3 ; cependant l'existence de ces trois métaploombates ne semble pas rigoureusement démontrée et, de toute manière, leurs structures cristallines n'ont jamais été déterminées.

Il n'en va pas de même des orthoploombates qui semblent avoir été préparés tous les trois.

On obtient l'orthoploombate de calcium Ca_2PbO_4 en calcinant à l'air un mélange de protoxyde de plomb et de carbonate de calcium [19]. LE CHATELIER [23] a étudié la dissociation de ce corps qui s'effectue suivant la réaction :



KASSNER [19] affirme avoir préparé les orthoploombates M_2PbO_4 de strontium et de baryum à partir des hydroxydes ou des carbonates alcalino-terreux en chauffant à l'air les mélanges stœchiométriques correspondants :



HEDWALL et ZWEIBERGK [15] obtiennent les orthoploombates en chauffant au-dessus de 500°C , deux moles de bioxyde de baryum ou de strontium avec une mole d'oxyde de plomb bivalent.

L'orthostannate de calcium semble avoir été préparé [43] par voie sèche, à haute température d'après la réaction :



Nous n'avons trouvé aucun autre renseignement bibliographique sur la préparation ou la structure de ces composés.

Les travaux de GOLDSCHMIDT [12] et de MEGAW [25] relatifs aux structures du type ABO_3 nous ont suggéré l'idée que les méta-plombates de strontium et de baryum appartiendraient, s'ils existaient, au même type que la perovskite $CaTiO_3$.

La maille élémentaire cubique ou pseudo-cubique du type $CaTiO_3$ est représentée par la figure 9.

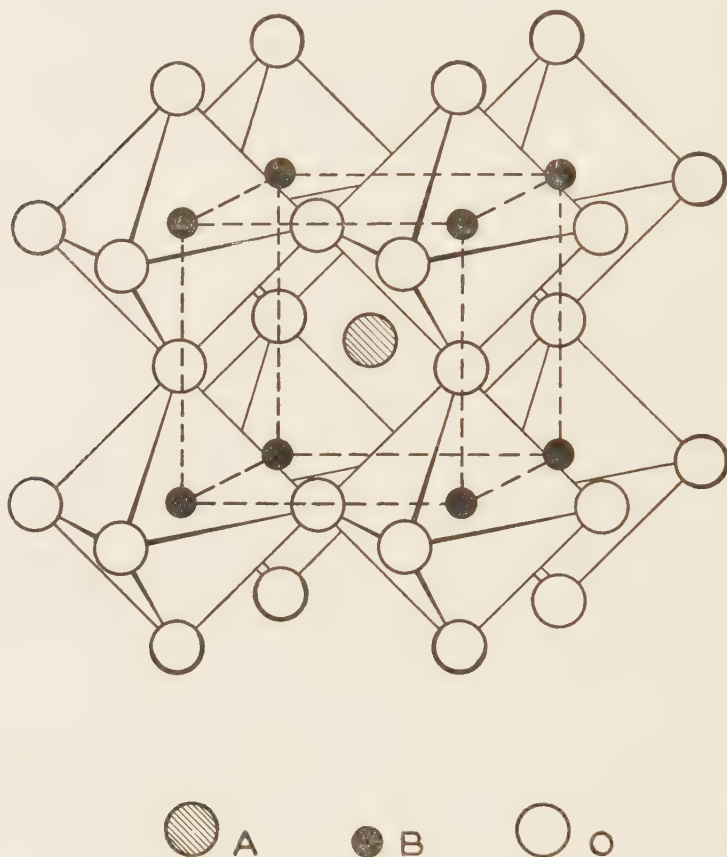


FIG. 9. — Structure des méta-plombates ou des métastannates du type perovskite

A cations alcalino-terreux

B ion Pb^{4+} ou Sn^{4+}

O ion oxygène

L'ion A qui occupe le centre du cube est coordonné à douze ions oxygène, tandis que chaque ion B n'est lié qu'à six oxygène. De son côté chaque ion oxygène est lié à quatre cations A et deux cations B.

D'après GOLDSCHMIDT [34] une structure ionique ne peut être considérée comme stable que si tous les ions sont en contact. Si les

ions appartenant à la structure de la perovskite étaient des sphères indéformables leurs rayons satisferaient à la relation

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

Si l'on tient compte des possibilités de déformation des ions, on doit introduire dans cette relation le facteur de tolérance *t* dont la valeur peut être comprise entre 0,8 et 1,1. On a alors la nouvelle relation :

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

		B			
		Ti	Sn	Zr	Th
A	Ca	O t = 0,89	O t = 0,85	O t = 0,84	
	Sr	C t = 0,97	C t = 0,92	C t = 0,91	
	Ba	Q t = 1,02	C t = 0,97	C t = 0,96	C t = 0,83

TABLEAU VII. — Quelques composés appartenant au type de structure de la perovskite.

t = facteur de tolérance de Goldschmidt
C = cubique; Q = quadratique
O = orthorhombique

Dans le tableau VII nous donnons quelques composés appartenant au type de structure de la perovskite, tel qu'il ressort de la bibliographie [36].

Nous avons calculé le facteur de tolérance *t* des métaplobates (tableau VIII) en admettant pour *R_{Pb⁴⁺}* la valeur 0,84 (coordinance 6).

CaPbO ₃	SrPbO ₃	BaPbO ₃
t = 0,78	t = 0,88	t = 0,93

TABLEAU VIII. — Valeurs du facteur de tolérance *t* de Goldschmidt dans les métaplobates alcalino-terreux.

Les règles de GOLDSCHMIDT paraissent devoir s'appliquer directement aux métaplobates qui sont susceptibles de posséder une structure du type perovskite. Nous avons essayé d'étendre la notion de facteur de tolérance au cas des orthoplobates et des orthostannates alcalino-terreux.

Dans un mémoire relatif aux fluoplobates alcalino-terreux, HOPPE et BLINNE, ont donné la structure [17] de BaPbO_3 . Simultanément [38] nous avons nous-même établi les structures de SrPbO_3 et BaPbO_3 et montré leur compatibilité avec les règles de GOLDSCHMIDT.

L'étude des plobates et stannates fait l'objet de deux chapitres :

Chapitre I

Réactions de synthèse, par voie sèche

- 1) Matières premières
- 2) Contrôle des réactions
- 3) Résultats

Chapitre II

Structures cristallines

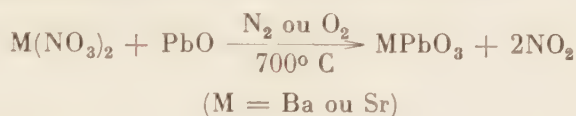
- 1) Métaplobates
- 2) Métastannates mixtes Ba, Sr; Ca, Sr
- 3) Métaplobates mixtes Ba, Sr
- 4) Orthoplobates et orthostannates

CHAPITRE I

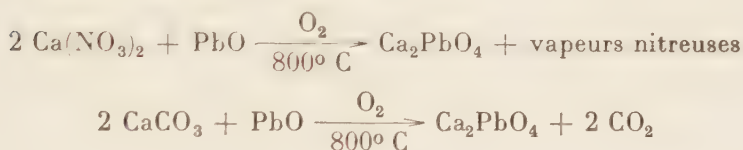
RÉACTIONS DE SYNTHÈSE PAR VOIE SÈCHE

Nous avons préparé les plombates et stannates alcalino-terreux en effectuant des réactions de décomposition qui satisfont, en première approximation, aux schémas suivants :

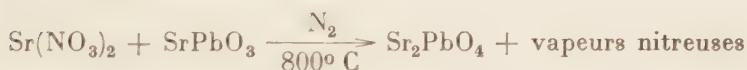
a) Méta-plombates de strontium ou de baryum



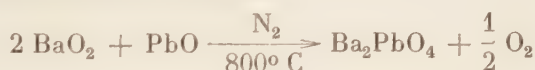
b) Orthoplombate de calcium



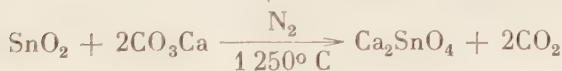
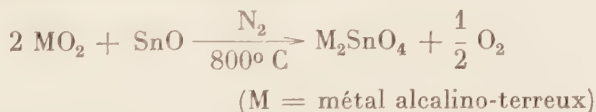
c) Orthoplombate de strontium



d) Orthoplombates de baryum



e) Orthostannates alcalino-terreux



1) MATIÈRES PREMIÈRES

Le protoxyde de plomb utilisé a été préparé par décomposition thermique à 600°C du bioxyde quadratique du commerce de qualité « pur pour analyses ».

Les nitrates alcalino-terreux purs ont été séchés soigneusement et conservés dans l'étuve à 110°C.

Les bioxydes alcalino-terreux hydratés $\text{MO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ont été préparés au laboratoire en ajoutant lentement de l'ammoniaque à un mélange de nitrate alcalino-terreux et d'eau oxygénée à 110 volumes.

La déshydratation des bioxydes hydratés $\text{MO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée en atmosphère d'azote à des températures comprises entre 100°C et 200°C. Les bioxydes anhydres correspondants ont été conservés à l'abri de l'atmosphère, dans un dessiccateur à bon vide (10^{-3} mm de mercure).

Nous avons contrôlé l'homogénéité et la pureté des matières premières par diffraction des rayons X.

Préparation des mélanges

Les mélanges étaient constitués de petites quantités de substances (2 g environ) ce qui garantissait une bonne homogénéité. Après broyage au mortier d'agate et tamisage ils étaient agglomérés par compression de 50 kg/mm², sous la forme de pastilles.

Frittage des agglomérés

Nous avons chauffé les échantillons à des températures comprises entre 700°C et 800°C pendant douze heures environ dans un courant d'oxygène ou d'azote dans le cas des métaplombates, d'azote dans le cas des orthoplombates et des orthostannates. L'oxygène ou l'azote doivent être entièrement débarrassés du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau. Nous laissons les échantillons se refroidir dans le même courant gazeux, puis nous les pesons aussi rapidement que possible. Pour les conserver il faut les maintenir à l'abri de l'atmosphère.

2) CONTRÔLE DES RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION

Nous contrôlons les réactions de décomposition :

- a) par diffraction des rayons X;
- b) par les pertes de poids des comprimés au cours de la chauffe;
- c) par la teneur en plomb tétravalent des produits finaux (plombates).

Nous déterminons les pertes de poids des comprimés au cours de la chauffe soit par pesée simple avant et après réaction, soit par pesée continue à l'aide de la thermobalance de CHÈVENARD.

Pour déterminer la teneur en plomb tétravalent des produits finaux nous avons utilisé la méthode iodométrique de dosage de l'oxygène actif en présence du sel disodique de l'acide éthylène diamino tétraacétique. (Complexon III, partie I.)

La réaction de réduction de l'ion Pb^{4+} par l'iode s'écrit :



L'iode ainsi libéré est dosé par l'hyposulfite de sodium. Représentons la composition du plombate par M_pPbO_n . Désignons par x le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite de sodium de titre N nécessaires pour réduire l'iode et par m la masse atomique du métal alcalino-terreux M . L'oxyde M_pPbO_n renferme, par mole, $n - (p + 1)$ ions Pb^{4+} qui libèrent d'après la réaction (1), $n - (p + 1)$ molécules d'iode. On obtient, tous calculs faits :

$$n = \frac{(207,21 + pm)Nx + 2(p + 1)P \times 10^3}{2 \times 10^3 P - 16 Nx}$$

3) RÉSULTATS

(P = prise d'essai)

Préparation des métaplobates

a) Décomposition des mélanges de rapport stœchiométrique $\text{PbO}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{PbO}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

L'examen aux rayons X des produits de décomposition montre qu'ils renferment surtout les métaplobates SrPbO_3 ou BaPbO_3 .

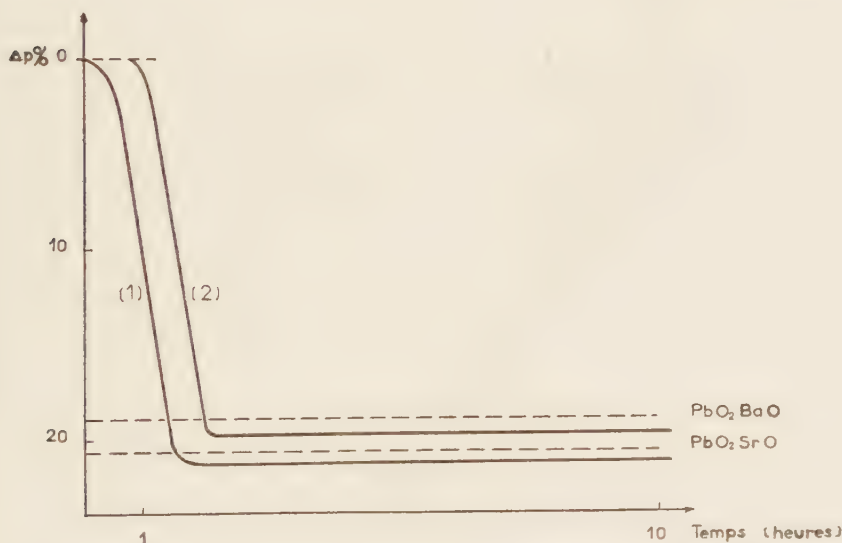


FIG. 10. — Pesée continue au cours de la décomposition thermique à température constante (700°C - 800°C) de mélanges $\text{PbO}/(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ (courbe 1) ou $\text{PbO}/(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ (courbe 2) en vue de la préparation des métaplobates.

A côté de ces composés, on observe cependant de faibles quantités d'orthoplombates Sr_2PbO_4 ou Ba_2PbO_4 et de protoxyde de plomb PbO_α .

La figure 10 représente les courbes de thermopesée, obtenues à l'aide de la thermobalance de CHÈVENARD par décomposition à 700°C des mélanges de rapport stœchiométrique $\text{PbO}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (courbe 1) et $\text{PbO}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (courbe 2). On obtient très exactement la même courbe que l'on opère en atmosphère d'oxygène ou d'azote exempté de CO_2 . L'oxygène de peroxydation du plomb provient uniquement de NO_3 .

Le palier que l'on observe déjà après deux heures de chauffe correspond à 0,9 % près, à un départ de deux molécules de NO_2 .

Le dosage de l'oxygène actif dans les produits finaux a donné les résultats suivants : (tableau IX).

Mélange réactionnel	Teneur en oxygène	Teneur en Pb^{4+}
$\text{PbO}/\text{Sr}_3(\text{NO})_2$	2,94 - 2,96	0,94 à 0,96
$\text{PbO}/\text{Ba}_3(\text{NO})_2$	2,88 - 2,90	0,88 à 0,90

TABLEAU IX. — Teneur en oxygène n et en plomb tétravalent des produits obtenus par décomposition de mélanges $\text{PbO}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{PbO}/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en vue de la préparation des métaplombates.

La purification des produits contenant du baryum par lavage à l'aide d'une solution d'acide acétique très diluée élimine une partie du protoxyde de plomb qui n'a pas réagi. La teneur en Pb^{4+} passe de 0,88-0,90 à 0,93-0,95. La solution d'acide acétique doit être très diluée : les plombates alcalino-terreux sont très facilement attaqués par les acides avec précipitation de bioxyde de plomb quadratique de composition $\text{PbO}_{1,93}$ — $\text{PbO}_{1,95}$.

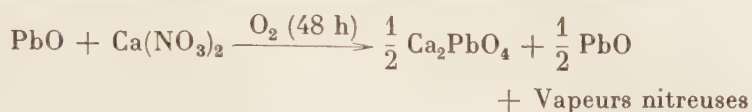
La diffraction des rayons X nous permet de contrôler l'absence de bioxyde de plomb dans les produits ainsi purifiés.

b) Décomposition du mélange $\text{PbO}/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER des produits finaux présentent toujours les raies intenses du protoxyde de plomb PbO_α et les raies d'une nouvelle phase.

Les pertes de poids des comprimés sont compatibles avec la formation de l'orthoplombate Ca_2PbO_4 . La teneur en plomb tétravalent est toujours voisine de 0,5.

Le métaplobmate de calcium CaPbO_3 ne se forme pas par décomposition du mélange de rapport stœchiométrique $\text{PbO}/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. C'est l'orthoplobmate qui se forme selon le schéma de réaction :

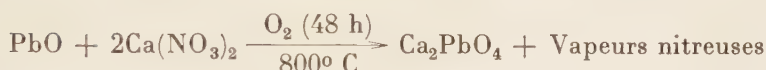
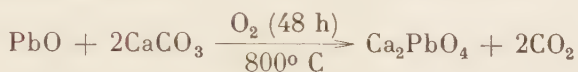


Préparation des orthoplobmates

a) Décomposition des mélanges $\text{PbO}/2\text{CaCO}_3$ ou $\text{PbO}/2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 800°C dans l'oxygène.

Les pertes de poids des comprimés sont compatibles avec la formation du composé Ca_2PbO_4 . La teneur en Pb^{4+} des produits finaux varie entre 0,99 et 1,00 (tableau X).

Les décompositions se font d'après les schémas de réaction :



b) décomposition du mélange $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SrPbO}_3$.

Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER ne présentent que les raies du composé Sr_2PbO_4 . La teneur en plomb tétravalent varie entre 0,96 et 0,98 (tableau X).

Mélange réactionnel	Teneur en oxygène (n)	Teneur en Pb^{4+}
$\text{PbO}/2\text{CO}_3\text{Ca}$	3,99 à 4,0	0,99 à 1,00
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SrPbO}_3$	3,96 à 3,98	0,96 à 0,98
$\text{PbO}/2\text{BaO}_2$	3,94 à 3,96	0,94 à 0,96

TABLEAU X. — Teneur en oxygène n et en plomb tétravalent des produits obtenus par décomposition de mélanges : $\text{PbO}/2\text{CO}_3\text{Ca}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{SrPbO}_3$ ou $\text{PbO}/2\text{BaO}_2$ en vue de la préparation des orthoplobmates.

c) Décomposition du mélange $2 \text{BaO}_2/\text{PbO}$.

Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER présentent toujours des raies intenses que nous attribuons à l'orthoplobmate, mais également les raies très faibles du métaplobmate BaPbO_3 et du carbonate de

baryum BaCO_3 . La teneur en Pb^{4+} des composés finaux varie de 0,94 à 0,96.

d) Décomposition des mélanges $\text{SnO}/2\text{MO}_2$ (M = métal alcalino-terreux).

Les décompositions des mélanges de rapport stœchiométrique $\text{SnO}/2\text{MO}_2$ donnent les orthostannates alcalino-terreux qui possèdent les mêmes types de structure que les différents orthoplombates.

CHAPITRE II

STRUCTURES CRISTALLINES

1) ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES MÉTAPLOMBATES DE BARYUM ET DE STRONTIUM.

a) *Métoplombate de baryum* BaPbO_3

L'interprétation du diagramme de DEBYE-SCHERRER du métaplobmate de baryum BaPbO_3 (tableau XI) conduit à une maille cubique simple. Le paramètre de cette maille calculé par extrapolation pour $\theta = 90^\circ$ est égal à $4,273 \text{ \AA} \pm 0,003$ (Angström absolu, $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$). Le volume de cette maille est égal à $V = 78,8 (\text{\AA})^3$. La densité macroscopique mesurée $D_m = 8,10$. Le nombre de groupes BaPbO_3 par maille est donc égal à :

$$Z = \frac{D_m \cdot V \cdot N}{m} = 0,976 \neq 1$$

(Nombre d'Avogadro $6,06 \times 10^{23}$); masse du groupement $\text{BaPbO}_3 = 392,6$. La densité D_x calculée avec $Z = 1$ est : $D_x = 8,30$.

La mesure des intensités par enregistrement microphotométrique des raies (tableau XI, colonne Im) révèle un affaiblissement systématique des réflexions (hkl) telles que la somme $h + k + l$ soit impaire. Les deux réseaux cubiques simples formés par les ions Ba^{2+} et Pb^{4+} sont donc en accord de phase pour les réflexions (hkl) telles que la somme $h + k + l$ soit paire et en opposition pour les réflexions (hkl) telles que la somme $h + k + l$ soit impaire. Cette propriété conduit à placer l'ion Ba^{2+} au centre de la maille cubique quand on place l'ion Pb^{4+} à l'origine. Le volume occupé par ces deux ions fixe les positions des ions oxygène au milieu des arêtes du cube.

Les positions des ions dans la maille élémentaire seraient donc :

$$1 \text{ Pb}^{4+} \text{ en : } 0, 0, 0$$

$$1 \text{ Ba}^{2+} \text{ en : } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$3 \text{ O}^{-2} \text{ en : } \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$$

n°	Nm	Nc	hkl	Im	Ic
1	0,0550	0,0550	100	10,5	14,6
2	0,1100	0,1100	110	205,6	173,3
3	—	0,1650	111	TTF	0,14
4	0,2205	0,2200	200	51,9	51,1
5	0,2750	0,2750	210	6,7	7,2
6	0,3305	0,3300	211	87,1	83,0
7	0,4400	0,4400	220	28,9	39,1
8	0,4956	0,4950	221	4,7	5,9
9	0,5503	0,5500	310	31,3	46,1
10	0,6052	0,6050	311	TTF	0,26
11	0,6600	0,6600	222	10,6	17,4

TABLEAU XI. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer de BaPbO_3 .

n° = numéros d'ordre des raies

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

Im = Intensités mesurées par enregistrement microphotométrique des raies et normalisées.

Ic = Intensités calculées

Le facteur de structure F_{hkl} des plans (hkl) s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp. 2 \pi i (hx_n + ky_n + lz_n)$$

se réduit pour cette distribution à :

$$F_{hkl} = f_{\text{Pb}^{4+}} + f_{\text{Ba}^{2+}} \cos \pi (h + k + l) + f_{\text{O}^{2-}} (\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l)$$

$h = 2p, k = 2p, l = 2p$	$F_{hkl} = f_{\text{Pb}^{4+}} + f_{\text{Ba}^{2+}} + 3f_{\text{O}^{2-}}$
$h = 2p + 1, k = 2p + 1,$ $l = 2p + 1$	$F_{hkl} = f_{\text{Pb}^{4+}} - f_{\text{Ba}^{2+}} - 3f_{\text{O}^{2-}}$
$h = 2p, k = 2p, l = 2p + 1$	$F_{hkl} = f_{\text{Pb}^{4+}} - f_{\text{Ba}^{2+}} + f_{\text{O}^{2-}}$
$h = 2p + 1, k = 2p + 1,$ $l = 2p$	$F_{hkl} = f_{\text{Pb}^{4+}} + f_{\text{Ba}^{2+}} - f_{\text{O}^{2-}}$

TABLEAU XII. — Valeurs du facteur de structure F_{hkl} de BaPbO_3 suivant la parité des indices ($h k l$) des réflexions (p = nombre entier).

Le calcul des intensités I_c d'après la formule :

$$I_c = \frac{n F_{hkl}^2 (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha)}{\cos(2\theta - 2\theta_0) \sin 2\theta \sin \theta}$$

dans laquelle n représente le facteur de multiplicité des réflexions (hkl), α l'angle de réflexion sélective sur la lame de quartz du monochromateur, nous fournit les valeurs figurant au tableau XI colonne I_c . La colonne I_m du même tableau, donne les valeurs des intensités des réflexions (hkl) mesurées par enregistrement microphotométrique des raies et normalisées par rapport à la somme des intensités calculées. La comparaison des intensités mesurées I_m et calculées I_c (tableau XI) démontre que les ions sont bien dans les positions que nous leur avons attribuées. Ces positions sont celles qui caractérisent la structure de la perovskite (fig. 9). Les valeurs du facteur résiduel et des écarts quadratiques moyens σ du facteur de structure mesuré et des paramètres de position des ions x , y , z , sont données dans le tableau XIII.

R	σ Fm	$\sigma \times \text{Pb}^{4+}$ (Å)	$\sigma \times \text{Ba}^{2+}$ (Å)	$\sigma \times \text{O}^{2-}$ (Å)
0,10	9,37	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0013$	$\pm 0,05$

TABLEAU XIII. — Valeurs du facteur résiduel R , de l'écart quadratique moyen du facteur de structure mesuré σ Fm et des écarts quadratiques moyens $\sigma(x)$ des positions des ions dans BaPbO_3 .

Les positions des ions lourds sont donc connues avec la même précision que les paramètres de la maille cubique; celles de l'oxygène sont déterminées avec une précision nettement plus faible. Les distances interatomiques mesurées sont :

Pb — O (Å)	Ba — O (Å)	Pb — Ba (Å)
2,14	3,02	3,70

TABLEAU XIV. — Valeurs des distances interatomiques mesurées dans BaPbO_3 .

b) Structure du métaplobate de strontium SrPbO_3

L'interprétation du diagramme du métaplobate de strontium (tableau XV) est plus délicate que celle du cliché du métaplobate de baryum. Cependant si l'on fait abstraction des réflexions nos 2,

	I	II	III	IV	V
n°	Nm	h'k'l'	hkl Z = 1	HKL Z = 4	Nc
1	0,0576	100	100 010 001	110 002	0,0575 0,0578
2	0,0720	—	—	111	0,0720
3	0,1135	110	110	020	0,1133
4	0,1155		101	112	0,1153
5	0,1170		110	200	0,1168
6	0,1450	—	—	210	0,1452
7	0,1605	—	—	211	0,1596
8	0,1715	111	111	022	0,1711
9	0,1750		111	202	0,1746
10	0,1880		—	113	0,1885
11	0,2305	200	200	220	0,2300
12	0,2315		020	004	0,2312
13	0,2450		002		0,2446
14	0,2845	210	210	130	0,2841
15	0,2895		201	222	0,2880
16	0,2920		102	114	0,2887
17	0,2990	—	210	310	0,2912
18	0,3060	—	—	131	0,2985
19	0,3415	211	211	311	0,3056
20	0,3450		112	132	0,3419
21	0,3490		112	024	0,3445
22	0,4140	—	211	204	0,3480
23	0,4535	220	211	312	0,3490
24	0,4610		—	133	0,4141
25	0,4675		220	133	0,4141
26	0,5110	221	220	040	0,4535
27	—		202	224	0,4612
28	0,5170		220	400	0,4675
29	0,5245	300	221	042	0,5113
30	0,5320	310	212	134	0,5153
31	0,5700		300	330	0,5175
32	0,5755		030		0,5175
33	—	310	212	314	0,5232
34	0,5800		221	402	0,5253
			—	331	0,5318
			310	240	0,5703
			301	332	0,5752
			103	116	0,5777
			310	420	0,5808

TABLEAU XV. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer de SrPbO₃

n° = numéros d'ordre des raies

h'k'l' = maille limite cubique

hkl = maille pseudo-cubique

HKL = maille réelle orthorhombique

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

6, 7, 10, 13, 17, 18, 22 et 30 qui sont très faibles, on observe des groupements de raies qui rappellent les groupements caractéristiques d'une maille pseudo-cubique [10, 11] (tableau XV, colonne II). Cette maille pseudo-cubique peut être rapprochée de la maille cubique du métaplobate de baryum. On interprète toutes les raies intenses à l'aide de cette maille.

Les paramètres de cette maille pseudo-cubique sont : (axes obliques, a, b, c, α , hkl) (tableau XV, colonne II) figure 11.

$$a = b = 4,176 \text{ \AA} \pm 0,003$$

$$c = 4,168 \text{ \AA} \pm 0,003$$

$$\gamma = 89^{\circ}07'$$

Pour interpréter le groupe de raies faibles, on est obligé de prendre une maille quadruple de la maille pseudo-cubique. Cette maille définie par les axes $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ dérive de la maille pseudo-cubique définie par $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, et par le changement d'axes :

$$\vec{A} = \vec{a} + \vec{b}$$

$$\vec{B} = -\vec{a} + \vec{b}$$

$$\vec{C} = 2\vec{c}$$

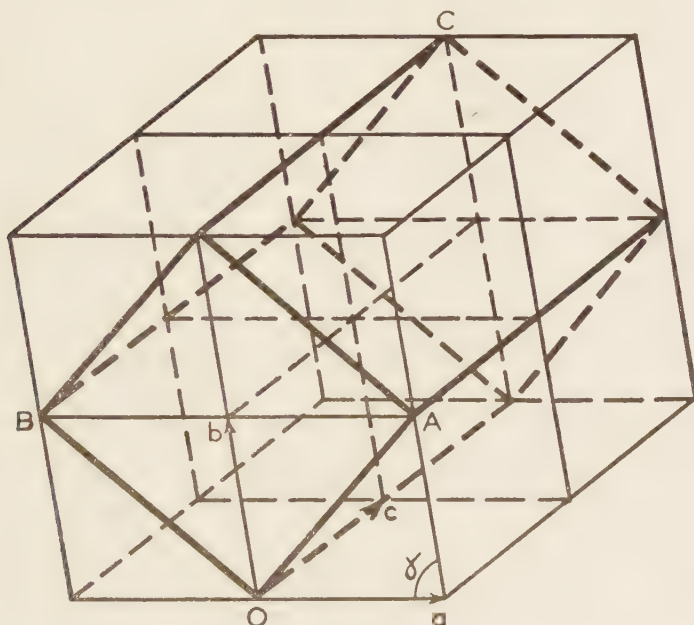


FIG. 11. — Maille pseudo-cubique (a, b, c, γ) et maille orthorhombique réelle (A, B, C) de SrPbO_3 .

Les paramètres de cette maille sont : (Axes rectangulaires A, B, C HKL) (tableau XV, colonne IV)

$$A = 5,864 \text{ \AA} \pm 0,004$$

$$B = 5,949 \text{ \AA} \pm 0,004$$

$$C = 8,336 \text{ \AA} \pm 0,007$$

Le volume V de cette maille orthorhombique est égal à $290,8 \text{ (\AA)}^3$, la densité macroscopique mesurée $D_m = 7,76$ et le nombre de groupes SrPbO_3 par maille $Z = \frac{D_m V N}{m} = 3,98$ très voisin de 4. La densité calculée avec $Z = 4$ est égale à 7,79.

Le tableau XV (colonne IV) fait apparaître les extinctions systématiques des réflexions HOL telles que la somme $H + L$ soit impaire et OKL telles que K soit impair. Il n'y a pas d'extinctions systématiques des réflexions (HKL).

Le groupe spatial de SrPbO_3 contient donc deux plans de glissement, dont un à glissement diagonal. On a donc à choisir entre les groupes Pbnm et $\text{Pb2}_1\text{n}$ qui diffèrent l'un de l'autre par l'absence ou la présence (Pbnm) d'un centre de symétrie. Des tests de piézo-électricité permettraient peut être de lever cette indétermination.

Si SrPbO_3 possédait la structure idéale du type perovskite, les positions des ions dans la maille pseudo-cubique (a, b, c, γ , $Z = 1$)

$$1 \text{ Pb}^{4+} \text{ en : } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

$$1 \text{ Ba}^{2+} \text{ en : } 0, 0, \frac{1}{2}$$

$$3 \text{ O}^{2-} \text{ en : } \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

entraîneraient les positions suivantes dans la maille réelle orthorhombique (A, B, C, $Z = 4$)

$$4 \text{ Ba}^{2+} \text{ en : } 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$$

$$4 \text{ Pb}^{4+} \text{ en : } \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0$$

$$4 \text{ O}^{2-} \text{ en : } 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$$

$$4 \text{ O}^{2-} \text{ en : } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$$

$$4 \text{ O}^{2-} \text{ en : } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$$

Les réflexions :

(OKL) telles que K soit pair et L soit impair

(HOL) telles que H et L soient impairs

(HKO) telles que la somme $H + K$ soit impaire

(HKL) telles que L soit impair ou telles que la somme $H + K$ soit impaire.

seraient éteintes.

Cependant on observe les réflexions 111, 210, 211, 113, 221, 131, 311, 133 et 331 (tableau XV) qui seraient éteintes si ces règles étaient rigoureusement observées.

Ces raies sont très faibles. Nous interprétons ce fait en admettant que, dans le métaplobmate de strontium, les ions occupent des positions qui s'écartent légèrement de celles qu'ils occuperaient dans une structure idéale du type perovskite.

Le métaplobmate de strontium SrPbO_3 possède une structure du type perovskite légèrement déformée.

Les règles de GOLDSCHMIDT s'appliquent donc aux métaplobmates de baryum et de strontium. BaPbO_3 dont le facteur de tolérance t égal à 0,93 est bien compris entre les limites 0,9 et 1,0 qu'indique GOLDSCHMIDT pour la structure cubique idéale du type perovskite vient s'ajouter à SrSnO_3 , BaSnO_3 , BaZrO_3 , etc., dans la famille des perovskites cubiques, tandis que SrPbO_3 ($t = 0,88$) possède une structure du type perovskite déformée de symétrie réelle orthorhombique comme CaTiO_3 , CaSnO_3 , etc., (tableau VIII).

2) MÉTASTANNATES ET MÉTAPLOMBATES MIXTES

Il est facile de préparer des métastannates mixtes de baryum et de strontium d'une part, de strontium et de calcium de l'autre par coprécipitation. Pour cela, nous ajoutons à une solution de métastannate de potassium $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ du commerce une solution contenant un mélange de nitrates alcalino-terreux. Le métastannate mixte précipite; on le lave à l'eau distillée puis on filtre sur verre fritté. On sèche le précipité à l'étuve et on le fait recristalliser en le chauffant pendant plusieurs heures à 800°C .

Malheureusement, il n'est pas possible d'appliquer cette méthode aux métaplobmates parce que l'on ne dispose pas de plombates solubles et non hydrolysables. Nous avons donc essayé de préparer les métaplobmates mixtes par voie sèche en décomposant vers $800^\circ\text{--}850^\circ\text{C}$ des mélanges PbO , $x \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$, $(1 - x) \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$ dans un courant d'azote ou d'oxygène.

a) *Métastannates mixtes de baryum et de strontium*

La précipitation simultanée du baryum et du strontium à l'état de métastannate conduit, quelles que soient les proportions relatives

des deux métaux, à une phase unique, de structure cubique du type perovskite.

Nous avons déterminé les variations du paramètre a arête de la maille élémentaire cubique des cristaux mixtes en fonction de la

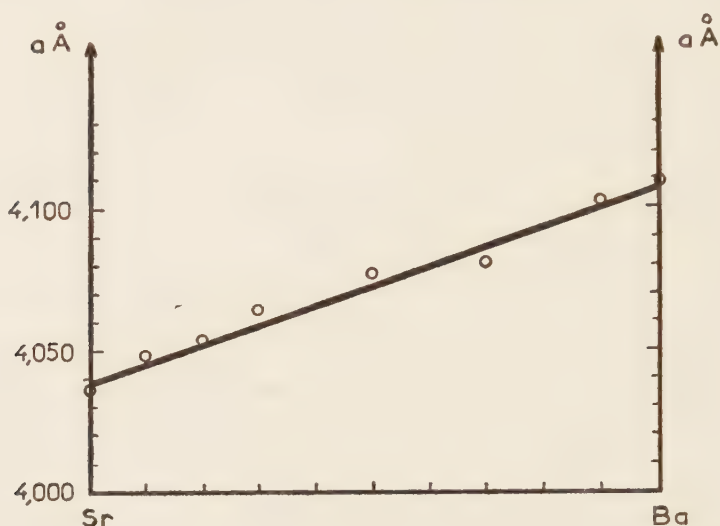


FIG. 12. — Variations du paramètre a arête du cube des métastannates mixtes de strontium et de baryum en fonction de la composition.

composition (fig. 12). Ces stannates sont miscibles en toutes proportions. Les variations du paramètre a obéissent très sensiblement à la loi de Végard.

b) Métastannates mixtes de calcium et de strontium

Dans ce système de métastannates on observe deux types de cristaux mixtes dont la structure dérive de celle de la perovskite. Les premiers, dont le domaine s'étend jusqu'à une teneur de 55 atomes de calcium %, sont réellement cubiques comme le métastannate de Sr lui-même. Les autres, qui existent entre CaSnO_3 et une teneur de 45 atomes de strontium %, ont hérité de la structure pseudo-cubique de CaSnO_3 .

La maille pseudo-cubique dérive du cube idéal par une déformation angulaire mesurée par le paramètre μ [10, 11]. Les variations de a apparaissent continues aux erreurs de mesure près. Le paramètre d'écart à la symétrie cubique μ s'annule pour une teneur de 45 atomes de strontium % (fig. 13).

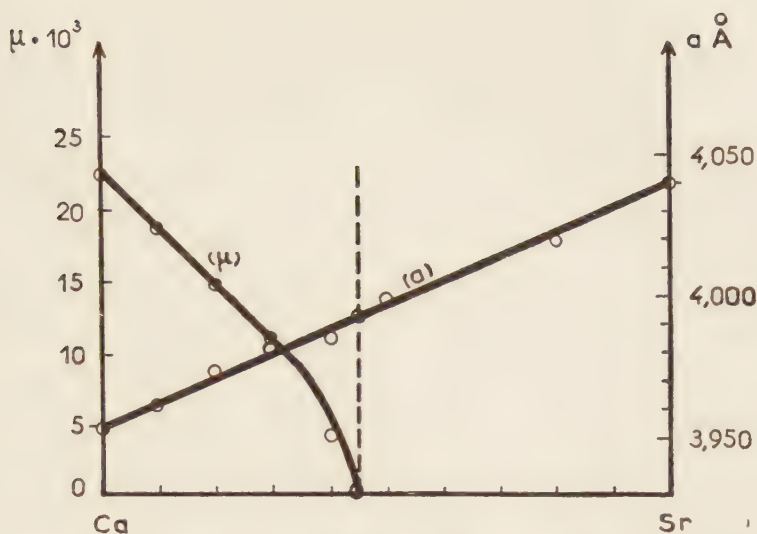


FIG. 13. — Variations du paramètre a arête de la maille et du paramètre μ d'écart à la symétrie cubique des métastannates mixtes de calcium et de strontium en fonction de la composition.

Depuis CaSnO_3 jusqu'à $\text{Ca}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{SnO}_3$, a représente l'arête du pseudo-cube des cristaux mixtes dérivés de CaSnO_3 . Entre $\text{Ca}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{SnO}_3$ et SrSnO_3 , a représente l'arête du cube des cristaux mixtes dérivés de SrSnO_3 .

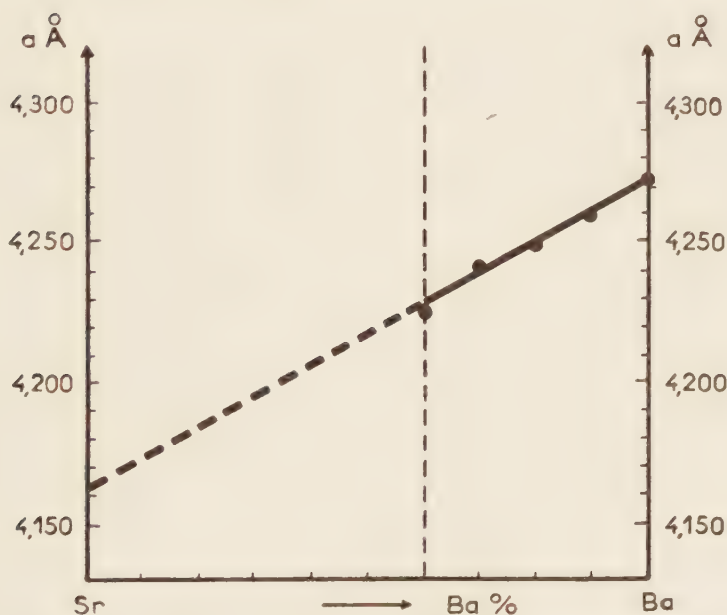


FIG. 14. — Variations du paramètre a arête de la maille cubique des métaploombates mixtes cubiques de strontium et de baryum en fonction de la composition.

c) *Méta-plombates mixtes de strontium et de baryum*

Nous avons réussi à préparer, par la méthode indiquée plus haut, des cristaux mixtes dérivés du méta-plombate de baryum jusqu'à la teneur de 40 atomes de strontium %. Au delà de cette limite, nous observons de simples mélanges de méta-plombates de strontium et de cristaux mixtes à 40 % de strontium (fig. 14). Nous pensons qu'à la température de 800-850° C à laquelle nous opérons, nous ne sommes pas parvenus au véritable état d'équilibre. Malheureusement il n'est pas possible de dépasser cette température par suite de l'instabilité des méta-plombates de strontium et de baryum. Nous trouvons un petit argument supplémentaire en faveur de l'idée que les méta-plombates de strontium et de baryum sont miscibles en toutes proportions et que la limite de 40 % observée n'est introduite que par l'absence de méthodes de préparation convenables, dans le fait que l'extrapolation linéaire, jusqu'à l'axe strontium, des variations du paramètre a des cristaux mixtes, en fonction de la composition, donne la valeur $a = 4,163 \text{ \AA}$ assez voisine de celle qui caractérise le méta-plombate de strontium pur (fig. 14).

3) ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES ORTHOPLOMBATES ET ORTHOSTANNATES ALCALINO-TERREUX.

a) *Orthoplombates et orthostannates du type K_2NiF_4*

L'interprétation des diagrammes de DEBYE-SCHERRER de l'orthoplombate de baryum (tableau XVII), de l'orthostannate de strontium (tableau XVIII) et de l'orthostannate de baryum (tableau XIX)

A_2BO_4	$a = b$ ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a
Ba_2PbO_4	4,296 $\pm 0,003$	13,30 $\pm 0,01$	3,10
Sr_2SnO_4	4,037 $\pm 0,003$	12,53 $\pm 0,01$	3,10
Ba_2SnO_4	4,130 $\pm 0,03$	13,27 $\pm 0,01$	3,21

TABLEAU XVI. — Orthoplombates et orthostannates alcalino-terreux possédant la structure de K_2NiF_4 .

($a = b$, c) paramètres de la maille quadratique
 c/a rapport des paramètres c et a

n°	Nm	Nc	hkl	Ic	Im
1	0,0227	0,0227	002	216,0	173,2
2	0,0595	0,0601	101	30,4	24,4
3	0,0910	0,0908	004	3,2	TTF
4	0,1050	0,1055	103	824	880
5	0,1080	0,1088	110	520	616
6	0,1315	0,1315	112	35,6	29,4
7	0,1975	0,1964	105	137,2	109,2
8	0,1995	0,1996	114	25,2	25,6
9	0,2055	0,2045	006	99,2	80
10	0,2170	0,2176	200	267,2	286,4
11	0,2395	0,2403	202	45,2	36,8
12	0,2770	0,2777	211	8	8,8
13	0,3080	0,3084	204	2	TTF
14	0,3145	0,3136	116	163,6	110,8
15	0,3230	0,3231	213	386,4	334,4
16	0,3335	0,3327	107	1,6	TTF
17	0,3640	0,3635	008	34,0	26,4
18	0,4150	0,4140	215	101,2	114,4
19	0,4225	0,4221	206	141,2	127,6
20	0,4345	0,4352	220	100,8	118,8
21	0,4375	0,4379	222	18,8	17,6
22	0,4735	0,4728	118	73,2	58,8
23	—	0,4953	301	0,4	TTF
24	0,5155	0,5145	109	43,6	40,4
25	0,5270	0,5260	224	0,8	TTF
26	0,5410	0,5407	303	105,6	74,8
27	0,5435	0,5440	310	129,2	129,2
28	0,5510	0,5503	217	1,6	TTF
29	0,5670	0,5659	312	22,4	22,0
30	—	0,5680	0010	0,28	TTF
31	0,5820	0,5816	208	78,0	51,6
32	0,6325	0,6316	305	33,6	28,0
33	0,6410	0,6400	226	92,8	58,8

TABLEAU XVII. — Interprétation du diagramme de l'orthoplombate de baryum Ba_2PbO_4 .

n° = numéros d'ordre des raies

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

Ic = Intensités calculées

Im = Intensités mesurées par enregistrement microphotométrique des raies et normalisées.

n°	Nm	Nc	hkl	Ic	Im
1	0,0257	0,0256	002	59,6	49,2
2	0,0680	0,0680	101	8,4	13,6
3	0,1020	0,1024	004	0,8	TTF
4	0,1195	0,1192	103	239,6	224
5	0,1235	0,1232	110	163,6	163,2
6	—	0,1488	112	1,0	TTF
7	0,2210	0,2216	105	36,0	33,6
8	0,2265	0,2256	114	13,6	8,8
9	0,2305	0,2304	006	38,4	44,8
10	0,2465	0,2464	200	94,8	105,2
11	0,2720	0,2720	202	10,4	13,6
12	0,3145	0,3144	211	1,7	2,4
13	—	0,3488	204	0,6	TTF
14	0,3535	0,3536	116	51,6	53,6
15	0,3655	0,3656	213	106,8	114
16	—	0,3752	107	0,7	TTF
17	0,4090	0,4096	008	9,2	11,2
18	0,4675	0,4680	215	28,8	20,0
19	0,4770	0,4768	206	54,4	42,4
20	0,4930	0,4928	220	34,0	29,2
21	0,5180	0,5184	222	4,0	6,4
22	0,5325	0,5328	118	15,6	20,0
23	—	0,5608	301	0,4	TTF
24	0,5792	0,5800	109	18,0	18,0
25	—	0,5952	224	0,4	0
26	0,6120	0,6120	303	30,8	33,6
27	0,6160	0,6160	310	41,2	31,2
28	—	0,6216	217	0,9	TTF
29	0,6410	0,6400	0010	0,3	2,4
		0,6416	312	1,2	
31	0,6555	0,6560	208	22	20

TABLEAU XVIII. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer de l'orthostannate de strontium Sr_2SnO_4 .

n° = numéros d'ordre des raies

N_m = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

N_c = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

I_c = Intensités calculées

I_m = Intensités mesurées par enregistrement microphotométrique des raies et normalisées.

n°	Nm	Nc	hkl	Ic	Im
1	0,0227	0,0228	002	44,8	38,4
2	0,0640	0,0642	101	8	4,8
3	0,0910	0,0912	004	18,8	14,4
4	0,1100	0,1098	103	484	480
5	0,1170	0,1170	110	314,8	384
6	0,1395	0,1398	112	5,2	4,8
7	0,2010	0,2010	105	56	48
8	0,2050	0,2052	006	71,6	57,6
9	0,2080	0,2082	114	62,5	38,4
10	0,2345	0,2340	200	166	163,2
11	0,2570	0,2568	202	12	14,4
12	0,2980	0,2982	211	5,2	4,8
13	0,3230	0,3222	116	91,2	105,6
14	0,3265	0,3270	204	14,4	4,9
15	0,3380	0,3378	107	33,2	19,2
16	0,3440	0,3438	213	218,4	225,6
17	0,3655	0,3648	008	18,8	19,2
18	0,4355	0,4350	215	38,8	38,4
19	0,4400	0,4392	206	84,4	81,6
20	0,4685	0,4680	220	62,8	57,6
21	0,4820	0,4818	118	62,4	38,4
22	0,4915	0,4913	222	2,4	TF
23	0,5200	0,5202	109	18	28,8
24	—	0,5326	301	0,8	TTF
25	0,5580	0,5590	224	7,6	4,8
26	0,5710	0,5700	0.0.10	2,4	9,6
27		0,5718	217	6,0	
28	0,5780	0,5778	303	54,4	48,0
29	0,5885	0,5885	310	76,8	72,0
30	0,5995	0,5988	208	41,6	33,6
31	0,6115	0,6113	312	1,6	TTF
32	0,6695	0,6690	305	16,4	52,8
33	0,6735	0,6732	226	51,6	

TABLEAU XIX. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer de l'orthostannate de baryum Ba_2SnO_4 .

n° = numéros d'ordre des raies

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

Ic = Intensités calculées

Im = Intensités mesurées par enregistrement microphotométrique des raies et normalisées.

montre que ces composés possèdent une maille quadratique. Les paramètres de cette maille sont donnés au tableau XVI.

Le nombre Z de groupes A_2BO_4 contenus dans la maille quadratique est égal à 2 (tableau XX).

A_2BO_4	V ($\text{\AA}$) ³	Dm	Dx	Z
Ba_2PbO_4	245,4	7,18 $\pm 0,04$	7,34	1,95 $\neq$ 2
Sr_2SnO_4	204,1	5,69 $\pm 0,03$	5,78	1,97 $\neq$ 2
Ba_2SnO_4	226,3	6,67 $\pm 0,03$	6,67	2

TABLEAU XX. — Orthoplombates et orthostannates alcalino-terreux possédant la structure de K_2NiF_4 .

V = Volume de la maille quadratique

Dm = Densité macroscopique

Dx = Densité submicroscopique

Z = nombre de groupes A_2BO_4 par maille

On observe les extinctions systématiques des interférences (hkl) telles que la somme $h + k + l$ soit impaire (tableaux XVII, XVIII, XIX). Ba_2PbO_4 , Sr_2SnO_4 et Ba_2SnO_4 possèdent donc un réseau centré (I)

Nous avons pensé que la structure de ces composés est analogue à celle de K_2NiF_4 [1, 27, 28] de groupe spatial $I 4/m$ mm.

Dans cette hypothèse, les positions des ions A^{2+} , B^{4+} et O^{2-} seraient :

4 A^{2+} dans $\pm (0, 0, z) \pm \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z\right)$ position (e) de Wyckoff

2 B^{4+} dans $(0, 0, 0) \pm \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ position (a) de Wyckoff

4 O^{2-} dans $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ position (c) de Wyckoff

4 O^{2-} dans $\pm (0, 0, z') \pm \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z'\right)$ position (e) de Wyckoff

On voit que les positions des ions B^{4+} sont fixées. Celles des ions A^{2+} ne dépendent que du paramètre z. Celles de quatre ions oxygène sont fixées tandis que celles des autres ions O^{2-} dépendent du seul paramètre z' .

Le facteur de structure F_{hkl} des plans hkl :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp. 2 \pi i (hx_n + ky_n + lz_n)$$

serait égal à :

$$= 2 \left[\frac{f_{B^{1+}} + 2 f_{A^{2+}} \cdot \cos 2 \pi lz + 2 f_{O^{2-}} \cos 2 \pi lz' +}{f_{O^{2-}} (\cos \pi h + \cos \pi k)} \right]$$

Pour déterminer z et z' nous avons mesuré les intensités intégrales des réflexions en les enregistrant au microphotomètre. Nous avons normalisé ces intensités par rapport à la somme des intensités des réflexions (h, k, 0) dont les facteurs de structure sont indépendants des paramètres à déterminer z et z'.

Grâce à notre hypothèse sur le type de structure nous connaissons des valeurs approchées de z et z' qu'il suffit d'affiner en déterminant la valeur minimum du facteur résiduel

$$R = \frac{\sum (|F_m| - |F_c|)}{\sum |F_m|}$$

C'est ainsi que nous avons trouvé pour les trois composés les valeurs de z et z' figurant au tableau XXI.

A_2BO_4	R	z	z'
Ba_2PbO_4	0,09	0,355	0,155
Sr_2SnO_4	0,07	0,353	0,153
Ba_2SnO_4	0,09	0,355	0,155

TABLEAU XXI. — Orthoplombates et orthostannates alcalino-terreux possédant la structure de K_2NiF_4 .

R = facteur résiduel calculé

$$R = \frac{\sum (|F_m| - |F_c|)}{\sum |F_m|}$$

z = paramètre de position des ions A^{2+} en position e du groupe $I \frac{4}{m} mm$.

z' = paramètre de position des ions O^{2-} en position e du groupe $I \frac{4}{m} mm$.

Ces valeurs de z et z' nous ont permis de calculer les intensités de toutes les réflexions, de normaliser les intensités mesurées par rapport à la somme des intensités calculées pour l'ensemble des réflexions et de comparer les valeurs calculées et mesurées.

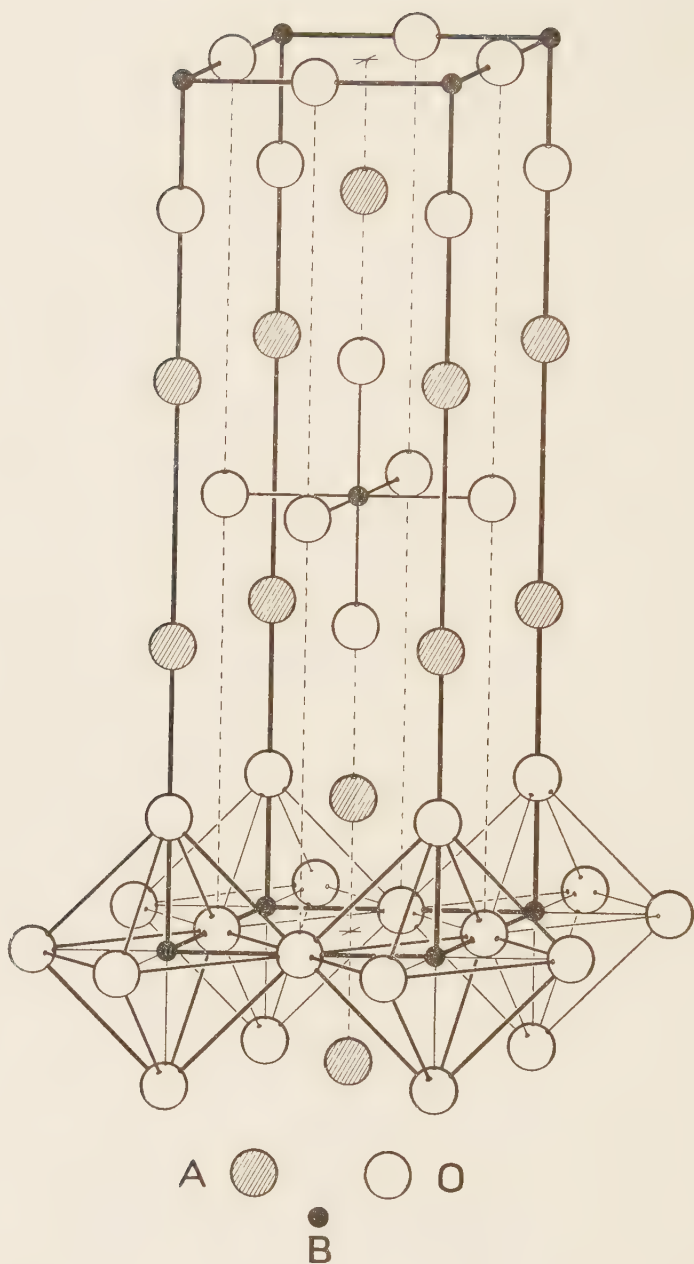


FIG. 15. — Structure des orthoplombates ou des orthostannates du type K_2NiF_4 .

A cation alcalino-terreux

B ion Pb^{4+} ou Sn^{4+}

O ion oxygène

Cette comparaison (tableaux XVII, XVIII, XIX) montre que l'orthoplombate de baryum Ba_2PbO_4 , l'orthostannate de strontium Sr_2SnO_4 , et l'orthostannate de baryum Ba_2SnO_4 sont parfaitement isomorphes et possèdent le type de structure K_2NiF_4 (fig. 15).

Les écarts quadratiques moyens des positions des ions et les distances interatomiques mesurées sont indiquées dans les tableaux XXII et XXIII.

A_2BO_4	$\sigma_x(\text{A})$ Å	$\sigma_x(\text{B})$ Å	$\sigma_x(\text{O})$ Å
Ba_2PbO_4	$\pm 0,0015$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,06$
Sr_2SnO_4	$\pm 0,0016$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,03$
Ba_2SnO_4	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0014$	$\pm 0,04$

TABLEAU XXII. — Écarts quadratiques moyens $\sigma_x(n)$ des positions des ions dans les orthoplombates et orthostannates alcalino-terreux possédant la structure de K_2NiF_4 .

A_2PbO_4	A — O (Å)	B — O (Å)	O — O (Å)	A — A (Å)
Ba_2PbO_4	2,66	2,15	3,04	3,84
	2,88	2,07	2,98	
Sr_2SnO_4	2,51	2,02	2,86	3,68
	2,73	1,91	2,78	
Ba_2SnO_4	2,65	2,06	2,91	3,84
	2,82			

TABLEAU XXIII. — Distances interatomiques mesurées dans les orthoplombates et orthostannates alcalino-terreux possédant la structure de K_2NiF_4 .

b) Orthoplombate de calcium Ca_2PbO_4

Ca_2PbO_4 (tableau XXIV) possède une maille hexagonale avec $a = 6,734 \text{ Å} \pm 0,006 \text{ Å}$ et $c = 9,731 \text{ Å} \pm 0,008 \text{ Å}$. $c/a = 1,445$.

Densité macroscopique mesurée : $D_m = 6,03$; le nombre Z de groupes Ca_2PbO_4 est égal à 4. La densité D_x calculée avec $Z = 4$ est égale à 6,07.

n°	Nm	Nc	hk h+k l
1	0,0400	0,0401	10 $\bar{1}1$
2	0,0425	0,0424	0002
3	0,0720	0,0719	10 $\bar{1}2$
4	0,0885	0,0885	11 $\bar{2}0$
5	0,1185	0,1182	20 $\bar{2}0$
6	0,1250	0,1249	1013
7	0,1280	0,1286	20 $\bar{2}1$
8	0,1310	0,1309	11 $\bar{2}2$
9	0,1610	0,1604	20 $\bar{2}2$
10	0,1700	0,1696	0004
11	0,1995	0,1991	1014
12	0,2065	0,2060	2130
13	0,2140	0,2134	20 $\bar{2}3$
14	0,2170	0,2171	2131
15	0,2490	0,2489	21 $\bar{3}2$
16	0,2585	0,2581	11 $\bar{2}4$
17	0,2770	0,2761	30 $\bar{3}1$
18	0,2880	0,2876	20 $\bar{2}4$
19	0,2956	0,2945	10 $\bar{1}5$
20	0,3090	0,3080	30 $\bar{3}2$
21	0,3540	0,3540	22 $\bar{4}0$
22	0,3615	0,3609	30 $\bar{3}3$
23	0,3655	0,3646	22 $\bar{4}1$
24	0,3765	0,3761	21 $\bar{3}4$
25	0,3825	0,3830	20 $\bar{2}5$
26	0,3935	0,3941	31 $\bar{4}1$
27	0,3970	0,3964	22 $\bar{4}2$
28	0,4495	0,4494	22 $\bar{4}3$
29	0,4715	0,4720	4040
30	0,4780	0,4789	31 $\bar{4}3$
31	0,5005	0,4996	20 $\bar{2}6$
32	0,5155	0,5144	4042
33	0,5236	0,5236	22 $\bar{4}4$
34	0,5310	0,5305	30 $\bar{3}5$
35	0,5498	0,5489	1017
36	0,5530	0,5531	31 $\bar{4}4$

TABLEAU XXIV. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer de l'orthoplombate de calcium Ca_2PbO_4 .

n° = numéros d'ordre des raies

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

n°	Nm	Nc	hkl
1	0,0362	0,0365	110
2	0,0395	0,0397	200
3	0,0660	0,0663	210
4	0,1065	0,1062	020
5	0,1160	0,1159; 0,1161	310 120
6	0,1185	0,1185	111
7	0,1215	0,1217	201
8	0,1460	0,1460	220
9	0,1590	0,1589	400
10	0,1855	0,1855	410
11	0,1887	0,1882	021
12	0,1985	0,1981	121
13	0,2280	0,2279	221
14	0,2410	0,2409	401
15	0,2495	0,2489	130
16	0,2650	0,2651	420
17	0,2680	0,2675	411
18	0,2750	0,2748	510
19	0,2790	0,2791	230
20	0,3280	0,3280; 0,3285	002 330
21	0,3315	0,3309	131
22	0,3470	0,3471	421
23	0,3575	0,3575; 0,3568	600 511
24	0,3610	0,3607	231
25	0,3655	0,3645	112
26	0,3680	0,3677	202
27	0,3950	0,3943	212
28	0,3985	0,3979	430
29	0,4102	0,4105	331
30	0,4250	0,4250	040
31	0,4352	0,4342; 0,4349	022 140
32	0,4450	0,4441	122
33	0,4645	0,4637	620
34	0,4740	0,4740	222
35	0,4805	0,4799	431
36	0,4870	0,4869	402
37	0,5070	0,5070	041
38	0,5135	0,5135	141
39	0,5475	0,5467	241
40	0,5695	0,5692	531
41	0,5765	0,5769	132
42	0,5835	0,5839	440
43	0,5940	0,5932	422
44	0,6035	0,6030	512

TABLEAU XXV. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer de l'orthoplombate de strontium Sr_2PbO_4 .

n° = numéros d'ordre des raies

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

n°	Nm	Nc	hkl
1	0,0410	0,0411	110
2	0,0425	0,0428	200
3	0,0730	0,0732	210
4	0,0945	0,0945	001
5	0,1215	0,1216	020
6	0,1265	0,1267	310
7	0,1350	0,1356	111
8	0,1368	0,1373	201
9	0,1648	0,1643	220
10	0,1715	0,1712	400
11	0,2015	0,2017	410
12	0,2155	0,2161	021
13	0,2165	0,2168	121
14	0,2590	0,2590	221
15	0,2660	0,2660	401
16	0,2845	0,2843	130
17	0,2928	0,2931	420
18	0,2960	0,2964	411
19	0,2980	0,2979	510
20	0,3130	0,3125	321
21	0,3160	0,3164	230
22	0,3705	0,3700	330
23	0,3780	0,3780	002
24	0,3850	0,3852	600
25	0,3875	0,3876	421
26	0,3925	0,3924	511
27	0,4110	0,4109	231
28	0,4190	0,4191	112
29	0,4305	0,4308	202
30	0,4450	0,4448	430
31	0,4650	0,4644	331
32	0,4800	0,4797	601
33	0,4865	0,4864	040
34	0,4995	0,4996	022
35		0,5068	620
36	0,5070	0,5071	140
37	0,5305	0,5292	240
38	0,5425	0,5424	222
39	0,5490	0,5492	402
40	0,5550	0,5547	710
41	0,5800	0,5809	041

TABLEAU XXVI. — Interprétation du diagramme de Debye-Scherrer de l'orthostannate de calcium Ca_2SnO_4 .

n° = numéros d'ordre des raies

Nm = Valeurs mesurées de $N = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$

Nc = Valeurs calculées de N

hkl = Indices des réflexions

Extinctions systématiques : vraisemblablement les réflexions 0001 telles que l soit impair (manquent : 0001, 0003, 0005 et 0007; sont observées : 0002, 0004). Les réflexions 1010 et 3030, manquent également.

On n'observe pas d'autres extinctions ce qui semble exclure les groupes spatiaux possédant des plans de glissement. Resteraient possibles les trois groupes :

$$P6_3 = C_6^6; P6_{3/m} = C_{6h}^2; \text{ et } P6_322 = D_6^6$$

Le diagramme de poudre ne nous donne pas assez de renseignements pour trouver la structure complète de ce composé.

c) *Orthoplombate de strontium et orthostannate de calcium*

L'interprétation des diagrammes de DEBYE-SCHERRER de l'orthoplombate de strontium Sr_2PbO_4 (tableau XXV) et de l'orthostannate de calcium (tableau XXVI) conduit à attribuer à ces composés une maille orthorhombique pseudo-hexagonale (tableaux XXVII et XXVIII).

A_2BO_4	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b	b/c
Ca_2PbO_4	9,731 $\pm 0,008$	5,831 $\pm 0,006$	3,367 $\pm 0,0025$	1,668	1,732
Sr_2PbO_4	10,055 $\pm 0,008$	6,148 $\pm 0,006$	3,499 $\pm 0,0025$	1,635	1,757
Ca_2SnO_4	9,686 $\pm 0,008$	5,746 $\pm 0,006$	3,249 $\pm 0,0025$	1,685	1,763

TABLEAU XXVII. — Comparaison des dimensions de la maille hexagonale (axes orthorhombiques) de l'orthoplombate de calcium Ca_2PbO_4 avec les dimensions des mailles orthorhombiques pseudo-hexagonales de l'orthoplombate de strontium Sr_2PbO_4 et de l'orthostannate de calcium Ca_2SnO_4 .

a, b, c, = paramètres cristallins
a/b, b/c = rapports des paramètres

Extinctions systématiques possibles :

- (hOl) telles que h soit impair (nombre d'observations sûres : 6)
- (OkI) telles que k soit impair (nombre d'observations sûres : 3)
- (hOO) telles que h soit impair (nombre d'observations sûres : 2)
- (OhO) telles que k soit impair (nombre d'observations sûres : 2)

On n'observe pas d'extinctions systématiques des réflexions (hkl). Groupes spatiaux probables : $P6am$ ou $P6a2$.

Ces résultats doivent être considérés comme provisoires et demandent à être confirmés par la détermination complète de la structure de ces composés. Cette structure paraît se rapprocher de celle de l'orthoplombate de calcium qui est parfaitement hexagonale. La transformation de la maille hexagonale de Ca_2PbO_4 en une maille

A_2BO_4	$\frac{V}{(\text{\AA})^3}$	Dm	Dx	Z
Sr_2PbO_4	216,3	6,65	6,81	2
Ca_2SnO_4	180,8	4,79	4,80	2

TABLEAU XXVIII. — Orthoplombate de strontium Sr_2PbO_4 et orthostannate de calcium Ca_2SnO_4 .

V = volume de la maille orthorhombique

Dm = densité macroscopique

Dx = densité microscopique

Z = nombre de groupes A_2BO_4 par maille

orthorhombique contenant deux groupes A_2BO_4 par maille (tableau XXVII) montre que les structures des composés Sr_2PbO_4 et Ca_2SnO_4 dérivent vraisemblablement de la structure de Ca_2PbO_4 .

Ca_2PbO_4 comme Sr_2PbO_4 et Ca_2SnO_4 semble appartenir à un nouveau type de structure A_2BO_4 .

Lorsque le facteur de tolérance de Goldschmidt du composé méta est compris entre 0,9 et 1,0 (structure cubique idéale de la perovskite) le composé ortho correspondant possède la structure de K_2NiF_4 . BALZ et PLIETH [1] ont déjà observé cette condition. Nous retrouvons ce résultat dans les plombates et dans les stannates. Les composés BaPbO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 possèdent un facteur de tolérance compris entre 0,9 et 1,0 : les composés ortho correspondants Ba_2PbO_4 , Sr_2SnO_4 et Ba_2SnO_4 appartiennent au type K_2NiF_4 .

Lorsque le composé méta possède un facteur de tolérance compris entre 0,8 et 0,9 le composé ortho correspondant semble posséder un nouveau type de structure non encore décrit dans la littérature : Exemples Sr_2PbO_4 et Ca_2SnO_4 .

Lorsque le composé méta possède un facteur de tolérance compris entre 1,0 et 1,1 le composé ortho correspondant appartient au type K_2SO_4 : Exemple Ba_2TiO_4 .

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1. Dans la première partie de ce travail, nous avons repris l'étude de l'oxyde de plomb non stœchiométrique obtenu par attaque acétique ou nitrique des oxydes pseudo-cubiques PbOn $1,33 \leq n \leq 1,57$ auquel Th. KATZ et R. FAIVRE avaient attribué la formule de composition $\text{PbO}_{1,87}$ [20, 21]. Nous avons montré que la composition de cet oxyde exprimée en atome d'oxygène par atome de plomb peut varier entre $n = 1,85$ et $n = 1,92$.

L'étude de la structure de ce composé non stœchiométrique nous a conduit à le rattacher à $\text{PbO}_2\alpha$ (2) [30] dont il dérive par soustraction simultanée de plomb et d'oxygène dans le rapport d'une lacune de plomb pour 4 lacunes d'oxygène.

Nous avons également préparé ce bioxyde non stœchiométrique par électrolyse de solutions d'acétate de plomb et étudié les variations de sa composition et de sa structure en fonction du p_H de l'électrolyte. Lorsque le p_H décroît de 8 à 4 les raies autres que (hOl) s'élargissent progressivement et disparaissent ce qui traduit l'apparition et le développement de défauts de périodicité dans la direction 010. Dès le p_H 4 on voit apparaître $\text{PbO}_2\beta$ très mal cristallisé. Aucun des produits ainsi préparés ne renferme plus d'oxygène que $\text{PbO}_{1,96}$. D'ailleurs la teneur en oxygène de la forme bêta du bioxyde de plomb (oxyde puce) n'atteint jamais la valeur idéale correspondant à la formule stœchiométrique PbO_2 .

La décomposition thermique en atmosphère d'azote de $\text{PbO}_2\alpha$ non stœchiométrique est très différente de celle de $\text{PbO}_2\beta$. Les produits intermédiaires de cette décomposition appartiennent à la même grande famille d'oxydes pseudo-cubiques non stœchiométriques PbOn $1,33 \leq n \leq 1,57$ que ceux que l'on obtient soit par décomposition de $\text{PbO}_2\beta$ [20, 21] soit par oxydation de PbO [16] soit encore par pyrolyse oxydante de l'oxalate de plomb [20, 21, 34]. Cependant une étude plus fine permet de les distinguer nettement.

D'autre part la décomposition de $\text{PbO}_2\beta$ conduit toujours intermédiairement au minium Pb_3O_4 alors que celle de $\text{PbO}_2\alpha$ conduit au protoxyde $\text{PbO}\alpha$ sans aucune formation de minium.

2. Dans la deuxième partie de notre travail nous avons effectué la synthèse par voie sèche des plombates et de quelques stannates alcalino-terreux. Nous avons ensuite étudié leur structure et montré que les règles de Goldschmidt relatives aux composés ABO_3 consti-

tuent un fil conducteur extrêmement précieux non seulement dans la classification des métaplombates et des métastannates ABO_3 mais également dans celle des orthoplombates et orthostannates A_2BO_4 .

Le métaplombate de baryum BaPbO_3 de facteur de tolérance de Goldschmidt $t = 0,93$ possède la structure cubique idéale du type perovskite comme SrSnO_3 et BaSnO_3 ; le métaplombate de strontium de facteur de tolérance $t = 0,88$ appartient au même type de structure mais possède un réseau légèrement déformé de symétrie réelle orthorhombique comme CaSnO_3 . Nous ne sommes pas parvenus à préparer le métaplombate de calcium dont le facteur de tolérance serait $t = 0,78$.

L'orthoplombate de baryum Ba_2PbO_4 et les orthostannates de baryum et de strontium Ba_2SnO_4 et Sr_2SnO_4 sont isomorphes et possèdent une structure du type K_2NiF_4 ; les orthoplombates de calcium et de strontium Ca_2PbO_4 et Sr_2PbO_4 et l'orthostannate de calcium Ca_2SnO_4 possèdent vraisemblablement un type de structure A_2BO_4 qui n'a jamais été décrit.

D'autre part, nous sommes parvenus à préparer par coprécipitation des cristaux mixtes de métastannates de baryum et de strontium d'une part, de strontium et de calcium de l'autre pour toutes les compositions $\frac{\text{Sr}}{\text{Ba} + \text{Sr}}$ et $\frac{\text{Ca}}{\text{Sr} + \text{Ca}}$. Malheureusement ce procédé n'est pas applicable aux plombates. Nous avons essayé de préparer des cristaux mixtes de SrPbO_3 et BaPbO_3 par voie sèche. Ces cristaux mixtes, cubiques, dérivent de BaPbO_3 . Nous n'avons pas pu dépasser la teneur de 40 % en strontium parce que l'instabilité des métaplombates constitutifs empêche de chauffer à une température suffisante pour que l'homogénéité soit totale.

3. L'ensemble de ces travaux permet de dégager quelques données relatives à la stabilité de l'ion Pb^{4+} à l'individualité et à la stabilité des ions complexes PbO_3^{2-} et PbO_4^{4-} .

La non stœchiométrie des deux formes $\text{PbO}_2\alpha$ et $\text{PbO}_2\beta$ de bioxyde de plomb s'explique par l'instabilité des ions Pb^{4+} . Dans les plombates la présence d'ions divalents aussi bien caractérisés que les cations alcalino-terreux stabilise l'ion Pb^{4+} soit dans PbO_3^{2-} appartenant aux métaplombates du type perovskite soit dans PbO_4^{4-} que l'on trouve dans les orthoplombates du type K_2NiF_4 . L'analyse de la structure de ces composés montre cependant que les groupements PbO_3^{2-} et PbO_4^{4-} ne sont pas des ions complexes parfaitement individualisés car dans les structures du type perovskite chaque oxygène est commun à deux plombs, tandis que dans les structures A_2BO_4 du type K_2NiF_4 , quatre des oxygènes sont communs à deux plombs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BALZ D. et PLIETH K., *Z. Elektrochem.*, 59, 545, (1955).
- [2] BODE H. et VOSS Th., *Ang. Chem. Dtsch*, 68, n° 15, (1956).
- [3] BRAGG W. L., DARBISCHER J., *Trans. Far. Soc.*, 28, 522, (1922).
- [4] BUNSEN R., *Ann.*, 86, 265, (1853).
- [5] BURBANK J., *Journ. Electr. Soc.*, 103, 87, (1956).
- [6] BYSTROM A., *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, A. 20, n° 11, 33, (1945).
- [7] CHWALA et COLLE, *Z. Analyt. Chem.*, 50, 229, (1911).
- [8] FAIVRE R. et CHAUDRON G., XI^e Congrès Intern. Chim. Pure et Appl., Londres (1947), 212/1.
- [9] FAIVRE R., *Métaux et Corrosion*, 258, (1947).
- [10] FAIVRE R., *Comptes Rendus*, 226, 1254, (1948).
- [11] FAIVRE R., Arch. orig. C. N. R. S. Centre docum., n° 308, (1950).
- [12] GOLDSCHMIDT, *Geoch. Vert. Elem.*, VII, VIII, (1927).
- [13] GRUTZNER et HOHNEL, *Archiv. Pharm.*, 233, 512, (1895).
- [14] GUINIER A., *Ann. de Phys.*, 12, 161, (1939).
- [15] HEDWALL et ZWEIGBERGK, *Z. anorg. Chem.*, 108, 127, (1919).
- [16] HOLTERMANN C. et LAFFITTE P., *Comptes Rendus*, 204, 1813, (1937).
HOLTERMANN C., *Ann. Chim. Fr.*, 14, 121, (1940).
- [17] HOPPE R. et BLINNE K., *Z. anorg. allg. Chem.*, 293, n° 5-6, 251, (1958).
- [18] International Tables X Ray Crystallography, vol. 1, 149.
- [19] KASSNER, *Arch. Pharm.*, 228, 109, (1890).
- [20] KATZ Th., *Ann. Chim. Fr.*, 5, 12, (1950).
- [21] KATZ Th. et FAIVRE R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1949), Coll. Int. react. état solide, oct. 1948, Paris.
- [22] KITTEL A., Diss. Prag. Czechoslov (1944).
- [23] LE CHATELIER, *Comptes Rendus*, 117, 109, (1893).
- [24] LIPSON H. et COCHRAN W., *The crystalline state*, vol. 3, p. 286.
- [25] MEGAW H. D., *Nature*, 155, 484, (1945).
- [26] PRIBIL R. et CIHALIK J., *Coll. Czechoslov. chem. Commun*, 20, (1955).
- [27] RABENAU et ECKERLIN, *Acta Cryst.*, 11, (1958).
- [28] RUDDLESDEN S. N. et POPPER P., *Acta Cryst.*, 10, 538, (1957).
- [29] RUETSCHI P. et CAHAN D., *J. Electrochem. Soc.*, 105, 369, (1958).
- [30] SASLAVSKI YU. KONDRASOV D. et TOLKACHEV S. S., *Dok. Akad. Nauk, SSSR*, 75, 559, (1950).

- [31] SEIDEL O., *J. Prakt. chem.*, **20**, 203, (1879).
- [32] SEIGNEURIN L. et BRENET J., *Comptes Rendus*, **245**, 1427, (1957).
- [33] SEIGNEURIN L. et BRENET J., *Comptes Rendus*, **246**, 1187, (1958).
- [34] SIRAMY, KATZ et FAIVRE, *Comptes Rendus*, **227**, 282, (1948).
- [35] Structure Reports, Vol. **10**, (1948).
- [36] TOLKATCHEV S. S. BECTHUK, n° 4, (1958).
- [37] VAN ARKEL A. E., *Physika*, **5**, 162, (1925).
- [38] WEISS R. et FAIVRE R., XVI Congrès Intern. chim. Pure et Appl., Paris, (1957).
- [39] WEISS R. et FAIVRE R., *Comptes Rendus*, **245**, 1629, (1957).
- [40] WEISS R. et FAIVRE R., *Comptes Rendus*, **245**, 2513, (1957).
- [41] WEISS R., *Comptes Rendus*, **246**, 3073, (1958).
- [42] WEISS R. et FAIVRE R., *Comptes Rendus*, **248**, 106, (1959).
- [43] YASUO TANAKA, *J. Chem. Soc., Japan*, **62**, 203, (1941).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Structure et Propriétés physiques des carbures binaires
des métaux de transition. Problème de la liaison métal-carbone.**

VU et APPROUVÉ

Nancy, le 28 Avril 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. URION

VU et PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 14 Mai 1959

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

G. MAYER

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT, NANCY. — N° 778259-5-59.
DÉPOT LÉGAL : 2^e TRIMESTRE 1959 — PRINTED IN FRANCE
